Zum
Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Percy Waentig

aus Dresden.

Mit 5 Figuren im Text.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1905.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren:

Ostwald und **Beckmann.**

Leipzig, den 9. Dezember 1904.

Der Procancellar:

Seeliger.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. LI. Bd. 4. Heft.

Meinem lieben Vater.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0126

Vorwort.

Ältere und neuere auf dem Gebiet der Lumineszenzerscheinungen gesammelte Erfahrungen luden dazu ein, die für diese Vorgänge charakterische Erscheinung der Umwandlung strahlender Energie bestimmter Schwingungszahl in solche von anderer und die hiermit häufig verknüpfte Speicherung von Energie mit chemischen Vorgängen in Zusammenhang zu bringen.

Die Vermutung, dass die Erscheinung der Lumineszenz von chemischen Vorgängen begleitet sein könnte, ist schon alt: Bereits in Ed. Becquerels Werke: „La lumière“[1]), finden sich Deutungen seiner zahlreichen hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen, die eine solche Vermutung enthalten. Späterhin aber ist im besondern von E. Wiedemann[2]) durch theoretische wie experimentelle Untersuchungen diese Auffassung wenigstens für eine grosse Anzahl von Lumineszenzerscheinungen geltend gemacht worden, und die von E. Riecke[3]) am Ende des ersten Bandes seines Lehrbuches über diesen Gegenstand angestellten Betrachtungen betonen die Möglichkeit, mit Benutzung chemischer Vorstellungen an Stelle der rein mechanistischen eine widerspruchsfreiere Erklärung genannter Erscheinungen herbeiführen zu können.

Es stellte sich somit die Aufgabe, chemische Änderungen an einem lumineszierenden Stoffe nachzuweisen und womöglich die Art dieser des nähern zu ermitteln.

Insbesondere diejenigen Erscheinungen der Photoluminiszenz, bei denen ein Nachleuchten von merklicher Dauer und Intensität auf-

---

[1]) La lumière, ses causes et ses effets 1867, 6. Buch.

[2]) Wied. Ann. **37**, 175ff. (1889).

[3]) Lehrbuch der Physik, Bd. I, 2. Aufl. 1902, S. 525ff.

tritt, und die man gewöhnlich unter dem Namen Phosphoreszenz zusammenfasst, scheinen zu der Auffassung zu berechtigen, dass der Leuchtvorgang zeitlich und kausal mit einer chemischen Umwandlung des leuchtenden Stoffs verknüpft ist.

Über die Natur dieses chemischen Vorganges aber lassen sich nach Analogie der bekannten photochemischen Reaktionen folgende Vermutungen machen. Wäre der stattfindende Vorgang (um diese Möglichkeit als die allgemeinere vorwegzunehmen), irreversibel, entspräche also etwa einem Prozess folgenden Schemas:

$$A + \text{Licht} \rightarrow B$$

$$B \rightarrow A + C + \text{Phosphoreszenz},$$

wobei A einen lichtempfindlichen Stoff, B sein photochemisches Umwandlungsprodukt darstellen würde, mit der Eigenschaft, sich unter Lichtemission in einen dritten indifferenten Stoff C und den lichtempfindlichen Stoff A umzuwandeln, so würde auch bei intermittierender Lichtquelle eine Verringerung des Leuchtvermögens des phosphoreszierenden Stoffs in erheblichem Masse auftreten, indem sich die bei jeder Einzelbelichtung umgewandelten Mengen von A, resp. B, addierten. Wäre dagegen der eintretende Prozess ein umkehrbarer, entspräche also etwa folgendem Schema:

$$A + \text{Licht} \rightarrow B$$

$$B \rightarrow A + \text{Phosphoreszenz},$$

worin an die Stelle des indifferenten Stoffs C wieder der ursprünglich vorhandene lichtempfindliche Stoff A erscheinen würde, so könnte bei Anwendung der gewöhnlichen Lichtquellen entsprechend dem aus der Intensität des Phosphoreszenzlichts zu schätzenden äusserst geringen Energieumsatz auch nur eine sehr geringe chemische Veränderung zu erwarten sein, weshalb nur dann eine merkliche Ermüdung des Leuchtkörpers zu vermuten wäre, wenn es gelänge, das in Frage stehende photochemische Umwandlungsprodukt B an der Rückverwandlung in A z. B. durch anderweitige chemische Bindungen zu hindern. Da von vornherein, weder der einen, noch der andern Auffassung eine grössere Berechtigung zugesprochen werden konnte, so mussten bei dem Versuch einer experimentellen Lösung der Frage beide hier besprochenen Möglichkeiten berücksichtigt werden, worüber im letzten Teil der Arbeit ausführlich berichtet werden wird.

Ein anderer Weg zur Entscheidung oben gestellter Frage läge darin, durch ein genaues Studium der chemischen Natur und der Entstehungsbedingungen der lumineszierenden Substanzen indirekte Schlüsse auf die

eventuellen mit dem Leuchtvorgang verknüpften chemischen Änderungen zu ermöglichen. Es handelt sich also mit andern Worten hier um die Darstellung und Untersuchung chemisch möglichst weitgehend definierter Leuchtstoffe. Da hierüber mannigfaltige Erfahrungen vorliegen, so soll im folgenden zunächst eine historische Übersicht über den Stand der diesbezüglichen Kenntnisse gegeben werden.

Die erste zusammenfassende Darstellung hierüber findet sich im sechsten Buche des oben erwähnten Werkes von Ed. Becquerel. Der vorausgehende umfassende Hinweis auf die Resultate älterer Arbeiten macht es unnötig, an dieser Stelle weiter zurückzugreifen, zumal diese zur Lösung obiger Frage nichts Wesentliches beigetragen haben. Seine eigenen Versuche führen zu folgenden Ergebnissen: Bezüglich der Darstellung phosphoreszierender Substanzen wird im besondern bei den Erdalkalisulfiden ein Einfluss der Darstellungstemperatur; bei diesen und zahlreichen andern untersuchten lumineszierenden Verbindungen, teils künstlichen, teils natürlichen Ursprungs, ein Einfluss der Darstellungsweise, resp. Herkunft, ihrer Kristallformen, ferner gewisser Zusätze auf Farbe und Intensität des ausgesandten Lichts beobachtet, und im besondern auf die das Leuchtvermögen stark begünstigende Wirkung geringer Spuren von Mangan aufmerksam gemacht. Die von E. Lommel[1]) im Spektroskop mit phosphoreszierendem Okular gemachten Untersuchungen an leuchtenden Sulfiden entbehren für den hier eingenommenen Standpunkt besondern Interesses, da sie mit chemisch nicht definierten Stoffen ausgeführt wurden. Wichtiger erscheinen die zahlreichen Arbeiten, die sich an die Versuche Ed. Becquerels einerseits und an die von W. Hittorf[2]) gemachte Entdeckung der durch elektrische Entladung in Vakuumröhren verursachten Lumineszenz anschliessen. Hier sind zunächst die Arbeiten von W. Crookes[3]) und Lecoq de Boisbaudran[4]) zu nennen. Obgleich sie im besondern die Erscheinungen der Elektrolumineszenz behandeln, wie E. Wiedemann[5]) die Mannigfaltigkeit der Lumineszenzerscheinungen in Entladungsröhren zusammenfassend bezeichnete, so hat doch Ed. Becquerel[6]) und später E. Wiedemann und G. C. Schmidt[7]) ihre weitgehende Analogie mit

[1]) Wied. Ann. **20,** 847 ff. (1883); **30,** 473 (1887).

[2]) Pogg. Ann. **136,** 1 u. 197 (1869); Jubelband 430 (1874); Wied. Ann. **7,** 553 (1879); **20,** 705 (1883); **21,** 90 (1884).

[3]) Phil. trans. **176,** 169 (1881), — Chem. News **43,** 237 (1881).

[4]) Compt. rend. **103—109** (1886—1889)

[5]) Wied. Ann. **34,** 463 (1888).

[6]) Compt. rend. **101,** 205 (1885).

[7]) Wied. Ann. **54,** 604 (1895); **56,** 201 (1895).

der Photolumineszenz in einer Weise dargetan, dass sie hier nicht übergangen werden dürfen. Bedeutsam an den Arbeiten beider Forscher ist der Nachweis der häufigen Notwendigkeit, wenn auch nur äusserst geringer Spuren gewisser Stoffe in den untersuchten leuchtenden Salzen, um die für sie charakteristischen Leuchtspektra zu erhalten, anderseits eines äusserst starken Einflusses dieser Spuren auf das schon vorhandene Eigenleuchtspektrum einer andern Verbindung. W. Crookes[1]) weist bei dem Versuche die beobachteten diskontinuierlichen Leuchtspektra für eine neue spektralanalytische Methode zu verwerten, Yttrium, Samarium und Chrom als solche wirksame Verunreinigungen nach und glaubte z. B. Samarium noch bei einer Verdünnung von 1 : 2500000 im Kalk nachweisen zu können. Spätere Untersuchungen in neuester Zeit von W. Muthmann, E. Baur und R. Marc[2]) angestellt, erweisen dagegen Spuren bunter Erden als die eigentlich hier wirksamen Verunreinigungen. Lecoq de Boisbaudran[3]) erweitert die Kenntnis der Zahl dieser Stoffe durch Wismut, Mangan, Kupfer und Eisen. Er ist als erster zu nennen, der den Zustand dieser Verunreinigungen als feste Lösung charakterisiert und als eine wichtige Bedingung für ihre Bildung den Einfluss hoher Temperaturen hinstellt. Als hauptsächlichste Resultate seiner Untersuchungen erscheinen folgende: Nicht nur der gelöste Stoff, sondern auch das Lösungsmittel beeinflusst die Lumineszenz. Die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Lösungsmittel oder gelöster Stoffe ruft eine Lumineszenz hervor, die sich im allgemeinen als verschieden von der Summe der Einzelkomponenten erweist. Es gibt auch reine Stoffe, denen die Fähigkeit zu lumineszieren zukommt. — Zu derselben Zeit ungefähr findet ferner A. Verneuil[4]) kleine Mengen Wismut in der bekannten violett leuchtenden Balmainschen Leuchtfarbe, und bei der Analyse von den zur Darstellung gut leuchtender Calciumsulfidpräparate verwandten Schalen eines Muscheltieres kleine Mengen von Natriumcarbonat und Kochsalz, deren Lumineszenz verstärkende Wirkung dann auch durch synthetische Versuche dargetan wird. Im Gegensatz aber zu dem die Phosphoreszenz überhaupt erst bedingenden Wismutgehalt werden diese Zusätze nur als die Leuchtkraft begünstigende Schmelzmittel angesehen. Interessant und mit diesen

---

[1]) Phil. trans. **176,** 169 (1881).

[2]) W. Muthmann und E. Baur, Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 1748 und 2028 (1900). — E. Baur und R. Marc, Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 2460 (1901).

[3]) Loc. cit.

[4]) Compt. rend. **103,** 600 (1886); **104,** 501 (1887); siehe auch Ed. Becquerel, Compt. rend. **104,** 551 (1887).

Fragen im engen Zusammenhang stehend, erscheint ferner die von ihm in Gemeinschaft mit Frémy[1]) ausgeführte Darstellung des bekanntlich im Phosphoroskop kräftig leuchtenden Rubins aus chromhaltiger Tonerde und die hierbei beobachtete vorteilhafte Wirkung kleiner Mengen von Baryumfluorid. Analoge, an dem leuchtenden Zinksulfid, der sogenannten Sidotschen[2]) Blende, ausgeführte Untersuchungen führten hingegen zu dem merkwürdigen Resultat[3]), dass hier eine geringfügige Reduktion der hexagonalen Modifikation, ferner die Schnelligkeit, mit der die Abkühlung des gebildeten Sulfids erfolgt, das Leuchten bedingend oder begünstigend wirken. Anwesenheit von Fremdstoffen hingegen vernichtet die Leuchtkraft gänzlich, eine Auffassung, mit der auch die später von Ch. Henry[4]) angegebene Methode zur Darstellung phosphoreszierender Zinkblende in Einklang zu bringen ist[5]). Die Resultate von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[6]) über die chemische Zusammensetzung der kathodolumineszierenden Stoffe stimmen mit den von Lecoq de Boisbaudran erhaltenen in vielen Punkten überein und sind in Kürze folgende: Am besten lumineszieren feste Lösungen im Sinne van't Hoffs. Farbe und Intensität des Lichts ist stark von der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs, wenig von der Konzentration des gelösten Stoffs abhängig. Gewisse Zusätze vernichten die Fähigkeit zu leuchten. Starkes Erhitzen bei der Herstellung des Leuchtkörpers begünstigt in vielen Fällen das Auftreten von Nachleuchten. Bei den Halogensalzen der Alkalimetalle wird hingegen in einer von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[7]) gemeinsam ausgeführten, später von Schmidt fortgesetzten Arbeit die Ursache der von E. Goldstein[8]) in einer Reihe von Arbeiten untersuchten sogenannten Nachfarben in dem irreversiblen chemischen Vorgang einer Reduktion dieser Salze durch die negativ geladenen Elektronen und in der Bildung von Alkalisubchloriden wahrscheinlich gemacht. Einige Jahre vorher, 1889, war unterdessen eine Arbeit von P. Lenard und V. Klatt[9]) veröffentlicht

[1]) Compt. rend. **106,** 565 (1888); **111,** 607 (1890).

[2]) Compt. rend. **62,** 142; **63,** 188 (1866).

[3]) Compt. rend. **106,** 1104 (1888); **107,** 101 (1888).

[4]) Compt. rend. **115,** 505 (1892).

[5]) In neuester Zeit ist es K. A. Hofmann und Ducca gelungen, nachzuweisen, dass Leuchtvermögen und Farbe des Ph.-Lichtes auch in diesem Fall durch Schwermetallgehalt (*Cd, Mn*) oder durch Magnesium bedingt ist: Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 3407. — H. Grüne, Ber. d. d. chem. Ges. **37,** 3076 (1904).

[6]) Wied. Ann. **54,** 604; **56,** 201 (1895). [7]) Wied. Ann. **64,** 78 (1898).

[8]) Wied. Ann. **54,** 370 (1895); **60,** 491 (1897); Physik. Zeitschr. **3,** 149 (1903).

[9]) Wied. Ann. **38,** 90 (1889).

worden, in der die chemischen Bedingungen, unter denen leuchtende Erdalkalisulfide entstehen, und der Zusammenhang dieser mit Intensität und Farbe des ausgesandten Lichtes wesentlich geklärt werden: Um zu leuchten, müssen die Sulfide geringe Mengen eines Schwermetalls (Kupfer, Mangan, Wismut) in wahrscheinlich gelöstem Zustand enthalten, durch die auch die Farbe des ausgestrahlten Lichts bedingt wird. Wesentlich ferner um ein Leuchtvermögen merklicher Intensität zu zeigen, ist ein geringer Gehalt an einem „Schmelzmittel". Die Gewichtsverhältnisse, unter denen die drei chemischen Komponenten zusammentreten müssen, werden durch synthetische Versuche annähernd ermittelt. Desgleichen wird die Lage der für jede Schwermetallerdalkalikombination charakteristische Bande des Lumineszenzspektrums und ihre Unabhängigkeit von der Art der Erregung festgestellt. Wenig später erscheinen eine grössere Anzahl Arbeiten von J. R. Mourélo[1]) sehr ähnlichen Inhalts über das phosphoreszierende Strontiumsulfid, aus denen an dieser Stelle nur einige interessante Tatsachen hervorgehoben werden sollen: Neben dem Schmelzmittel (Alkalisalz) soll noch ein gewisser Sulfatgehalt zur Erzielung merklicher Leuchtkraft notwendig sein, während Erhitzungsdauer und Temperatur bei der Darstellung im allgemeinen ohne wesentlichen Einfluss sind. Als wirksames Schwermetall erscheint neben dem Wismut das Mangan, dass dem Strontiumsulfid im Gegensatz zu dem blaugrünen lumineszierenden Strontiumwismutpräparat eine gelbgrüne Phosphoreszenz erteilen soll. Entscheidend endlich ist die Frage nach dem Einfluss des Schmelzmittels und des Schwermetallzusatzes von de Visser[2]) beantwortet worden. Es gelang ihm durch sorgfältige Reinigung, Baryumsulfid herzustellen, das nicht die geringste Phosphoreszenz mehr zeigte[3]), bei dem er aber durch Zusatz geringer Mengen eines Wismutsalzes die Leuchtkraft erzeugen und durch Steigerung dieser Zusätze bis zu einem gewissen Maximum vermehren konnte, während in einer auf diese folgenden Untersuchung auch die unbedingte Notwendigkeit des Vorhandenseins von Alkali in einer ebenfalls ausserordentlich geringen Menge erwiesen wurde. Schon vorher aber war von G. C. Schmidt[4]) bezüglich kathodolumineszierender Stoffe die Beziehung zwischen wirksamem, gelösten Stoff und Lösungsmittel und speziell der Einfluss des letztern erforscht worden und hatte zu folgenden allgemeinen Ergebnissen geführt: Alle Stoffe lumineszieren, wenn

[1]) Compt. rend. **124—129** (1897—1899).
[2]) Recueil trav. chim. Pays-Bas **20,** 435 (1901); **22,** 133 (1903).
[3]) Vgl. S. 17.
[4]) Wied. Ann. **58,** 103 (1896).

sie in geeignete Lösungsmittel eingebettet sind. Die Farbe des ausgesandten Lichts ist nur in manchen Fällen abhängig vom Lösungsmittel, die Intensität nur in geringem Masse abhängig von der Konzentration des wirksamen gelösten Stoffs, die Ursache der spezifischen Wirksamkeit gewisser Lösungsmittel ist nicht anzugeben, und endlich: das ausgesandte Licht ist nur dann polarisiert, wenn das lösende Medium doppelbrechend ist. In einer spätern Arbeit[1]) wird endlich der allgemeine Satz ausgesprochen: Reine Salze sowohl, wie inhomogene Gemische zeigen keine Lumineszenz. Die von W. Wien und J. Tafel untersuchte Fluoreszenz durch Kanalstrahlen brachte aber neue Komplikationen. Ersterer[2]) fand eine Abhängigkeit der Farbe des fluoreszierenden Glases von dem Gase, in dem die Entladung stattfand, letzterer[3]) eine Färbung des unter der Einwirkung von Kanalstrahlen luminiszierenden Zinkoxyds, die sich als identisch mit einer durch mechanische Druckwirkung hervorgerufenen gleichen Färbung erwies, und die er als eine andere Modifikation des reinen Oxyds betrachten zu müssen glaubte, die bei hoher Temperatur, wie sie zur Darstellung des leuchtfähigen Oxyds nötig war, sich wieder in dieses zurückverwandelt. (Eine solche Druckwirkung ist auch an den phosphoreszierenden Erdalkalisulfiden von Klatt und Lenard[4]) und von mir[5]) beobachtet worden und findet in der folgenden Arbeit eine nähere Charakterisierung.) G. C. Schmidt[6]) hat aber den Nachweis geführt, dass sowohl das leuchtende Aluminiumoxyd wie Zinkoxyd Lösungen von Chrom oder Kupfer, resp. Kadmium darstellen, und dass durch sorgfältige Reinigung von diesen wirksamen Schwermetallen nichtlumineszierende Oxyde erhalten werden können.

Übersieht man die hier gegebene Zusammenfassung einer Anzahl wichtiger Arbeiten über Lumineszenz, so lassen sich trotz der unleugbaren grossen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen gewisse allgemeine Gesetzmässigkeiten nicht verkennen. Die Zahl derjenigen lumineszenzfähigen Stoffe, die als chemisch rein bezeichnet werden können, ist immer mehr reduziert worden, indem bei den meisten der Nachweis des Vorhandenseins meist sehr geringfügiger Verunreinigungen geführt worden ist. Diese aber erscheinen offenbar in gelöster Form, und es ergibt sich hierdurch ein Zusammenhang mit den Erscheinungen der Lumineszenz bei flüssigen Lösungen. Im besondern ist eine spezifische

[1]) Drud. Ann. **9**, 707 (1902).
[2]) Drud. Ann. **8**, 244 (1902).
[3]) Drud. Ann. **11**, 613 (1903).
[4]) Drud. Ann. **12**, 439 (1903).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 499 (1903).
[6]) Drud. Ann. **13**, 622 (1903).

Wirkung von Schwermetallverunreinigungen auf die Farbe, desgleichen eine solche gewisser leichtschmelzender Zusätze auf die Intensität des Lumineszenzlichts in vielen Fällen konstatiert worden. Anderseits aber ist auffällig, dass die Bedingungen, unter denen sich die festen lumineszierenden Substanzen bilden, in den meisten Fällen von den Untersuchungsbedingungen wesentlich verschieden sind.

Ein eingehenderes Studium der chemischen Natur und der Entstehungsbedingungen eines gut lumineszierenden Stoffs versprachen deshalb, einige Anhaltspunkte zur Lösung der oben gestellten Frage zu geben. Als geeignetes Versuchsmaterial erwiesen sich die phosphoreszierenden Erdalkalisulfide, einmal, weil sie ein besonders starkes durch Wellen nicht zu hoher Brechbarkeit erregbares Lumineszenzlicht besitzen, anderseits, weil über ihre chemische Natur nach dem Vorhergehenden die meisten Erfahrungen vorliegen.

Methodisches.

Bei Benutzung der von Klatt und Lenard[1]) angegebenen Darstellungsmethoden und Berücksichtigung der erwähnten Angaben von J. R. Mourélo und de Visser[2]) macht es keine Schwierigkeiten, gut leuchtende Präparate zu erhalten. Um jedoch die auftretende Inhomogenität der Leuchtsteine zu vermeiden, die sich auch bei Verwendung möglichst fein verriebener und verteilter Gemenge der Ausgangsmaterialien einstellte, und die in einer oberflächlichen Oxydation des Sulfids auch bei geschlossenen Tiegeln, in einer Reaktion des Leuchtsteins mit den Wänden des verwandten Tiegelmaterials, endlich in Temperaturdifferenzen innerhalb des Tiegels ihre Ursache hatte, habe ich zunächst versucht, diese Störungen auszuschliessen.

Um einmal die Oxydation zu vermeiden, wurde versucht, die Calcination in Roseschen Tiegeln im Wasserstoff-, dann im Stickstoffstrom auszuführen, doch lieferten diese Versuche aus später zu erwähnenden Gründen schlechte Resultate. Schliesslich habe ich als das Vorteilhafteste erkannt, das zu calcinierende Pulver mit einem Mantel von Erdalkalicarbonat, dem Ausgangsmaterial für die Darstellung des Sulfids, zu umgeben, wodurch gleichzeitig Einwirkung der Tiegelwände und oberflächliche Oxydation vermieden werden konnten. Dieser Mantel hatte allerdings den Übelstand, merkliche Diffusionsvorgänge zwischen ihm und dem Sulfid auftreten zu lassen, und ein Ersatz dieses Mantels durch einen solchen aus Sulfid von gleichem Schwermetallgehalt, wie das

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

innere zu calcinierende Pulver, wäre wünschenswert gewesen, hätte aber einen grossen Materialverbrauch und Zeitaufwand bedeutet; desgleichen wäre die Trennung desselben vom Leuchtstein schwieriger gewesen, die bei Benutzung eines Carbonatmantels leicht und ziemlich vollständig ausgeführt werden konnte. Die ganze Anordnung ersetzte also ein sonst kaum oder wenigstens sehr schwierig herstellbares Tiegelmaterial von genügender chemischer Widerstandsfähigkeit.

Zur Vermeidung von Temperaturdifferenzen endlich, Erzielung konstanter Temperaturen, und auch um den eventuellen Verunreinigungen der Präparate durch die Gasflamme zu entgehen, ersetzte ich den von anderer Seite zur Calcination verwandten Hempelschen Ofen durch einen elektrischen Widerstandsofen, dessen Beschreibung kurz folgen soll, weil er sich für diese Zwecke als sehr brauchbar erwiesen hat.

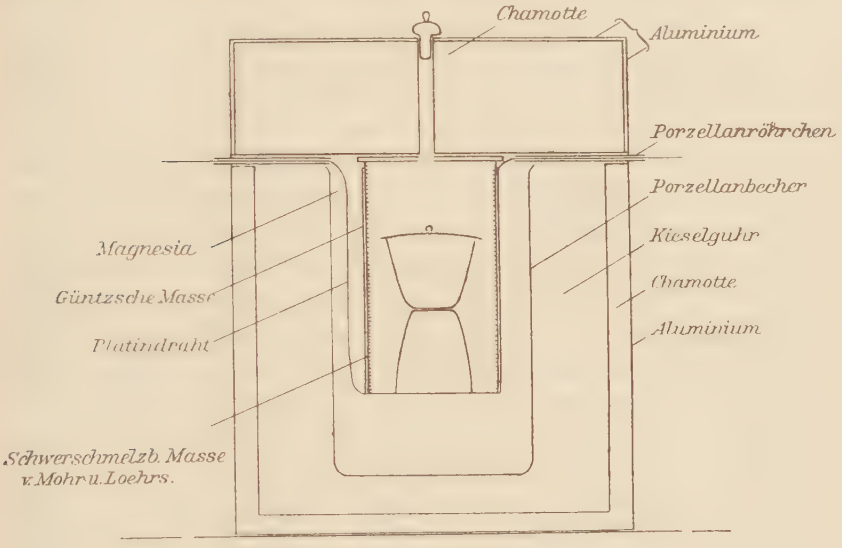

Fig. 1.

Ich habe mich bei seiner Herstellung besonders bemüht, einerseits den verwendeten Platinwiderstand möglichst vor Zerstörung durch chemische Einflüsse zu schützen, anderseits dem Ofen eine möglichst vollkommene Wärmeisolation zu geben. Ersteres wurde in sehr zufriedenstellender Weise erreicht durch Verwendung einer von A. Guntz hierzu empfohlenen Masse, mit der der Platindraht eingehüllt wurde, letzteres durch Umschliessung des eigentlichen Heizkörpers von einer Reihe von Schutzmänteln, deren Anordnung im folgenden besprochen ist. Auch wurde absichtlich vermieden, dem Ofen zwei Öffnungen zu geben, wie

dies bei vielen Konstruktionen der Fall ist; um einen Verlust an Wärme durch Konvektion möglichst herabzusetzen.

Der Heizkörper war ein aus hochgebrannter schwer schmelzbarer von der Firma Mohr und Löhrs in Rudolstadt hergestellter, unten geschlossener, oben mit einem Deckel aus gleichem Material[1]) versehener Becher von 5 cm Durchmesser und 10 cm Länge, dessen Oberfläche durch Rillen rauh gemacht war, um dem Widerstandsdraht bessern Halt zu geben. Dieser war ein etwas flach gewalzter Draht aus reinem Platin, 0·45 mm stark und etwas über 4 m lang, und wurde so auf den Heizkörper möglichst fest aufgewickelt, dass der Abstand zweier Windungen nach den beiden Enden des Zylinders sich wesentlich verringerte. Darauf wurde der Draht durch ein von A. Guntz[2]) angegebene Masse bestehend aus Aluminium- und Magnesiumoxyd überkleidet und durch Mäntel aus gebrannter Magnesia, Kieselgur und endlich durch ein Aluminiumgefäss, dass innerlich mit einer Chamottemasse ausgekleidet war, weiterhin isoliert. Den Deckel über das Ganze bildete ein scheibenförmiger Chamottestein von 5 cm Stärke, der ebenfalls mit Aluminiumblech überzogen war. Die Zuleitungsdrähte waren an den Heizdraht angeschweisst und bestanden aus 0·6 mm dicken Platindrähten, die durch Porzellanröhrchen isoliert, seitlich durch den Aluminiummantel austraten und durch ein Vorschaltwiderstand an die 110 Voltspannung des städtischen Netzes angeschlossen wurden. Letzterer ermöglichte es, den Widerstand um 0·1 Ohm zu regulieren, wodurch eine sehr gute Regulierung der Temperatur des Ofens bewerkstelligt werden konnte. Der Energieverbrauch des Ofens war ein relativ geringer, weshalb hierüber einige Zahlen angeführt werden mögen.

700°	116 Watt
800°	ca. 139
900°	169
1000°	197
1100°	226
1300°	326
1400°	442[3]).

[1]) Es bestand aus fast SiO_2-freier Magnesia.

[2]) Journ. Chim. Phys. **1**, 177 und 607.

[3]) Die Messungen wurden nach Erreichung des stationären Zustandes vorgenommen, wozu natürlich je nach der Temperatur, die erhalten werden sollte, verschiedene Zeit nötig war. Hierzu wurde gewöhnlich so verfahren, dass zunächst eine um etwa 50° höhere Temperatur im Ofen erzeugt wurde, und darauf durch Verminderung oder zeitweises gänzliches Abstellen des Stromes auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde. Auf diese Weise konnte die Einstellung des stationären Zustandes schneller erreicht werden, als von niedern Temperaturen aus. Die

Die so erreichten Temperaturen waren im Heizraume auf eine Strecke von 8 cm konstant, so dass also eine ganz gleichmässige Erhitzung der viel niedrigern Tiegel erzielt werden konnte. Das Gesamtvolumen des Heizraums betrug nach dem vorigen 62·5 ccm.

Die Darstellungsweise der Leuchtpräparate war nun, wenn keine andere Bereitungsmethode angegeben ist, folgende: Das nach den Angaben von Klatt und Lenard mehrmals gereinigte Erdalkalicarbonat wurde mit überschüssigem aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisierten Schwefel möglichst fein verrieben und zu diesem Gemenge das betreffende Schwermetall in Gestalt einer sehr verdünnten, wässerigen oder alkoholischen Lösung des Nitrats, resp. Sulfats zugefügt. Der entstandene Brei wurde in der Reibschale auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft, darauf von neuem verrieben und zum Abbrennen in einen Porzellantiegel gebracht, der verschlossen über der freien Flamme eines Teclubrenners je nach der Grösse des Tiegels und der Menge des in ihm enthaltenen Gemisches 10—30 Minuten erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt mit der nötigen Menge eines Schmelzmittels (bei Calcium Na_2SO_4, bei Strontium und Baryum reine Flussspatkristalle) in der Achatreibschale verrieben, das feine Pulver allseitig von dem Erdalkalicarbonatmantel umgeben und in einem unglasierten, geschlossenen Porzellantiegel im elektrischen Ofen bestimmte Zeit auf bestimmte Temperatur erhitzt. Diese wurde mit einem Platinrhodiumelement gemessen und zwar so, dass die heisse Lötstelle den Deckel des Tiegels berührte. Vorher hatte ich mich überzeugt, dass bei Einführung des Thermoelements in das mit dem Erdalkalicarbonat gefüllte Innere des Tiegels die angezeigte Temperatur keine andere war, und auch die Einstellung des stationären Zustandes nach Einführung des Tiegels in den Ofen nicht merklich längere Zeit in Anspruch nahm, was bei der geringen Wärmekapazität der verwandten kleinen Tiegel verständlich ist. Die Dauer der Erhitzung wurde von der Zeit an gerechnet, zu der der Tiegel in den Ofen gebracht war, bis zu der, wo er daraus entfernt wurde. Wenn der Ofen zur Einführung des Tiegels geöffnet wurde, habe ich die Stromstärke stets um ein geringes erhöht, wodurch eine sehr schnelle Einstellung des stationären Wärmezustandes erreicht wurde. Die Tiegel wurden dann in geschlossenem Zustande auf einem Eisenblech abgekühlt und erst nach dem Erkalten geöffnet.

Temperaturschwankungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen des Thermometers (ca. $\pm 10°$). Die zur Einstellung erforderliche Zeit (ein bis zwei Stunden) war relativ gross, was sich leicht aus der durch die Wärmeisolierungen hervorgerufenen grossen Kapazität und der schlechten Wärmeleitung erklärt.

Die Trennung des einen harten Stein darstellenden Leuchtkörpers vom Mantel geschah darauf, wie erwähnt, leicht und vollständig.

Der Sulfidgehalt, der durch titrimetrische Bestimmungen des aus dem fein verriebenen Leuchtkörper mit Säure entwickelbaren Schwefelwasserstoffs ermittelt wurde, war nach dieser Darstellungsmethode ein relativ geringer und betrug selten mehr als 25%, wenn die Calcination bei 800° und etwa 20 Minuten lang fortgesetzt wurde. Wiederholte man die Calcination öfter, oder erhitzte man die Präparate lange Zeit auf besonders hohe Temperatur, so nahm er infolge der nicht vollständigen Trennbarkeit des Mantels vom Leuchtstein einerseits und infolge von Diffusionserscheinungen ziemlich beträchtlich ab. Eine Erhöhung des Sulfidgehalts, die durch öfteres Abbrennen des Carbonats mit Schwefel zu erreichen war, erwies sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen zur Erlangung definierter Präparate nicht geeignet.

Die Beobachtung des Phosphoreszenzlichts geschah im allgemeinen folgendermassen: Der Leuchtstein wurde vom Mantel befreit und in kleinere Stücke zerbrochen, damit auch das Innere des Leuchtsteins belichtet und beobachtet werden konnte. Die Belichtung geschah, um von der Witterung und Tageszeit unabhängig zu sein, mit einer Bogenlampe von 8 Amp. Stromstärke und ca. 55 Volt Spannung, die ganz in einen lichtdichten Kasten eingeschlossen war, der an der Vorderseite eine Falltür hatte. Die Untersuchung geschah stets nach einigem Verweilen im dunklen Zimmer mit ausgeruhtem Auge. Es wurde dann die Falltür geöffnet, die zu belichtenden Präparate in eine Entfernung von 8 cm von dem Lichtbogen gebracht, die Lampe bei geschlossenen Augen entzündet und nach ca. 1 Minute Belichtungszeit, die stets genügte, um den Präparaten die maximale Leuchtkraft zu geben, die Falltür geschlossen. Gleich darauf erfolgte die Beobachtung, so dass immer die Anfangsintensitäten verglichen wurden, auf die sich also sämtliche gemachte Angaben beziehen, bei denen die Untersuchung okular erfolgte. Ein Photometer kam nicht in Anwendung, sondern es wurden Differentialversuche angestellt und die Bestimmung der Intensität geschah einfach durch Vergleich der so erhaltenen Präparate und Einordnung dieser in eine willkürliche Skala. Handelte es sich um die Beobachtung besonders geringer Unterschiede, so wurde der Leuchtstein zerkleinert und in runde, annähernd gleich grosse, mit planparallelen Wänden versehene Glasfläschchen gebracht, wodurch gleiche und grössere Oberflächen zur Belichtung und Beobachtung erzielt wurden. Bei einigen Versuchen kam auch ein Phosphoroskop, bei dem die Rotation der Scheiben durch einen Elektromotor besorgt wurde, in Anwendung.

In manchen Fällen schliesslich geschah der Vergleich der Intensitäten des Phosphoreszenzlichts auch auf photographischem Wege. Obgleich hier die Methode eine wesentlich andere war, indem nicht die Anfangsintensitäten, sondern das Integral der Intensität über eine bestimmte Zeit, d. h. Teile des Leuchtenergieinhalts verglichen wurden, und nur die photographisch wirksamen Strahlen zur Geltung kamen, so waren die Resultate doch im allgemeinen, besonders bei Benutzung orthochromatischer Platten die gleichen, weil auch hier die Anfangsintensität den weitaus grössten Einfluss besass. Um möglichst kontrastreiche Platten zu erhalten, wurde die Expositionszeit ausserdem möglichst kurz, die Entwicklungszeit möglichst lang gewählt. Die Leuchtkörper befanden sich dabei in den beschriebenen Fläschchen in einem Abstand von 17 oder 50 mm von der photographischen Platte. Verwandt wurde die Momentplatte von Schleussner und die Colorplatte von Westendorp und Wehner. Die Expositionszeit betrug meist zwei, manchmal eine Minute, im übrigen wurden die Versuchsbedingungen so konstant als möglich gehalten, um vergleichbare Bilder zu erzielen.

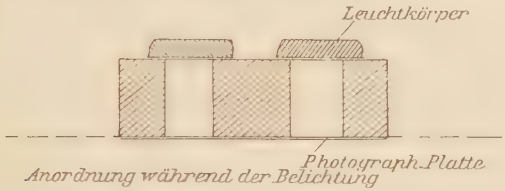

Fig. 2.

Reinigung des Materials (Eisen und Platin als Phosphorophore).

Die Arbeiten von Klatt und Lenard und von de Visser[1]) hatten ergeben, dass die Eigenschaft zu phosphoreszieren nicht den reinen Sulfiden zukommt, sondern einem Gemisch aus drei Komponenten: dem Hauptbestandteil (Erdalkalisulfid) und geringen Mengen eines Schwermetalls und eines Schmelzmittels. Der erste der beiden Zusätze wird von genannten Forschern als im Sulfid gelöst, letzterer als den Lösungsvorgang begünstigend und die Beständigkeit des Sulfids erhöhend angenommen.

Ich habe nun zunächst in vielen Versuchen die Richtigkeit der Angaben dieser Forscher geprüft und bestätigt gefunden, indem ich den ausserordentlichen Einfluss geringer Mengen jener Zusätze auf die Intensität und Farbe des Phosphoreszenzlichtes wieder feststellte, doch gelang es mir zunächst ebenso wenig wie Klatt und Lenard bei Vermeidung von Zusätzen die Phosphoreszenz zum Verschwinden zu bringen.

[1]) Loc. cit.

de Visser ist es, wie erwähnt wurde[1]), allerdings gelungen, durch sorgfältige Reinigung nicht phosphoreszierendes Baryumsulfid zu erhalten, doch scheint es nicht erwiesen, dass er wirklich reines Sulfid vor sich hatte, denn, wie später gezeigt werden wird, ist es möglich, ziemlich stark verunreinigte Sulfide zu erhalten, denen keine merkliche Leuchtkraft zukommt.

Ich habe nun versucht, den Nachweis, dass Anwesenheit eines Schwermetalls zur Entstehung phosphoreszierender Erdalkalisulfide nötig ist, am Strontiumsulfid zu führen, indem ich zunächst ein von Klatt und Lenard[2]) angegebenes Verfahren anwandte, durch Glühen der Sulfide mit Ammoniumchlorid das enthaltene Schwermetall (Wismut oder Kupfer) in die flüchtigen Chloride überzuführen und so zu entfernen. Es hinterblieb aber stets, wie auch von diesen angegeben wird, eine auf diesem Wege nicht zu beseitigende blaue Phosphoreszenz. Daher versuchte ich eine Reindarstellung des Sulfids, indem ich ein von Sabatier[3]) angegebenes Verfahren, das Carbonat durch Überleiten von Schwefelwasserstoff bei Rotglut und Abkühlenlassen im Wasserstoffstrom in Sulfid überzuführen, benutzte. Dabei war es möglich, bei Anwendung eines relativ schnellen Wasserstoffstromes, langsamem Abkühlen und Anwendung relativ reiner Gase ein nur noch oberflächlich sehr schwach grau gefärbtes, fast reines Sulfid zu gewinnen, das keine merkliche Phosphoreszenz mehr zeigte. Glühte man aber das Sulfid nach gutem Verreiben von neuem unter den früher angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhielt man ein merklich grünblau leuchtendes Sulfid. Eine zu jener Zeit erschienene Arbeit von Hasslinger[4]) über die sogenannte schwarze Modifikation des Schwefels, in der er nachweist, dass diese eine auch bei wiederholter Destillation des Schwefels schwer zu entfernende flüchtige Eisenverbindung darstelle, veranlasste mich endlich, zu Darstellungen des Sulfids aus elementarem Schwefel und Carbonat durch Abbrennen wieder zurückzukehren, indem ich vorher den benutzten Schwefel durch langes Kochen unter vermindertem Druck von der Eisenverbindung zu befreien suchte. Das hieraus resultierende Sulfid zeigte auch nach erneuter Calcination mit Schwefel bei 800° in der Tat nur noch eine ganz schwach bläuliche Phosphoreszenz, die zu entfernen mir allerdings nicht möglich war.

Die Schwierigkeit durch einfache analytische Methoden, die wirksamen Verunreinigungen zu entfernen, der tatsächliche Nachweis von

[1]) Siehe S. 10. [2]) Wied. Ann. **38**, 92 (1889).
[3]) Compt. rend. **88**, 651 (1879).
[4]) Wiener Monatshefte für Chemie **24**, 729 (1903).

Eisen mit der Rhodanätherreaktion in den verschiedenen verwandten Reagentien, im Leuchtgas, und das Vorhandensein einer Eisenlinie im Schwefelspektrum, wie sie von Eder nachgewiesen wurde, ferner die auftretende blaue Phosphoreszenz, die im Strontium weder dem Mangan, noch dem Wismut, noch dem Kupfer zuzuschreiben sein konnte, endlich die starke Abnahme des Phosphoreszenzlichtes nach Reinigung des verwandten Schwefels vom Eisen, liessen vermuten, dass das wirksame Metall hier nicht eines der drei genannten, sondern Eisen sei. Es wurden nun Versuche angestellt, in denen geringe Mengen von Eisen meinen reinsten Sulfiden zugefügt wurden: Nach dem Glühen zeigte sich tatsächlich die blaue Phosphoreszenz in allen Fällen wesentlich verstärkt. Genaue Bestimmungen derjenigen Eisenmenge, die zugesetzt werden müsste, um eine optimale Phosphoreszenz zu erzielen, konnten nicht ausgeführt werden, da ja immer offenbar mit schon eisenhaltigem Material gearbeitet wurde. Jedoch scheint sie nach meinen Versuchen wesentlich tiefer zu liegen, als die von Klatt und Lenard angegebene Optimaldosis für Kupfer. Das offenbar additive Verhalten der „Eisenphosphoreszenz" gegenüber der des Kupfers gab ein einfaches Mittel an die Hand, sich von diesem störenden Einfluss zu befreien: die Beobachtung der Phosphoreszenz aller Kupferpräparate geschah durch ein Chromatfilter, durch das die blauen Strahlen absorbiert wurden.

Ausserdem habe ich bei diesen Versuchen noch eine Beobachtung gemacht, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, weil sie die grosse Empfindlichkeit dieser lumineszierenden Stoffe für das Auftreten von Farbunterschieden charakterisiert: Ersetzte ich den Schutzmantel[1]) gegen die Einwirkung der Verbrennungsgase des Bunsenbrenners beim Abbrennen verwandten Porzellantiegel durch einen Platintiegel (es geschah der bessern Wärmeleitung wegen), so trat nach der Calcination eine schwache, aber deutliche Rosaphosphoreszenz auf, die sich auch dadurch erhalten liess, dass man dem Gemisch beim Abbrennen geringste Mengen eines Platinsalzes zufügte. Ob diese rote Phosphoreszenz wirklich dem Platin zuzuschreiben oder durch einen durch dieses nur veranlassten, die Leuchtfarbe modifizierenden chemischen Prozess zu erklären ist, muss dahingestellt bleiben, doch ist es nicht unmöglich, dass die von Klatt und Lenard beobachteten Phosphoreszenzfarben[2]), die sich nicht

[1]) Bei den Versuchen, nichtleuchtendes Sulfid herzustellen, wurde beim Abbrennen des Carbonat-Schwefelgemenges der Tiegel verschlossen in einen zweiten ebenfalls verschlossenen gesetzt, um den das Gemenge enthaltenden Tiegel vor einer direkten Berührung mit den von mir als eisenhaltig erwiesenen Flammen des Bunsenbrenners zu schützen. [2]) Loc. cit. S. 98.

durch die genannten Zusätze erklären liessen, mit dieser Erscheinung im Zusammenhang stehen, da sie, wie ausdrücklich angegeben wird, in Platintiegeln gearbeitet haben.

Die Druckwirkung.

Ein eigentümliches Charakteristikum für die chemische Natur dieser Sulfide ergibt sich ferner in der früher von mir aufgefundenen Druckwirkung[1]). Da im folgenden mit den so erhaltenen Verreibungsprodukten zahlreiche Versuche angestellt worden sind, so mag an dieser Stelle einiges über ihre Natur und die Art ihrer Darstellung berichtigend und ergänzend zu der früher veröffentlichten Notiz angegeben werden.

Beim Verreiben in der Achatreibschale zeigen die phosphoreszierenden Sulfide das Auftreten einer „Verreibungsfarbe“ und eine Abnahme der Phosphoreszenz, und zwar Strontium- und Baryumsulfid erheblich schneller und stärker als Calciumsulfid, was seinen Grund in der grössern Härte der erstgenannten Sulfide selbst und des ihm zugesetzten Schmelzmittels hat. Eine vollständige Vernichtung der Leuchtkraft ist auf diesem Wege nicht möglich, obgleich die Empfindlichkeit des Strontiumsulfids z. B. so gross ist, dass jeder Schlag des Pistills einen farbigen, nicht mehr phosphoreszierenden Flecken hinterlässt, und ein blosses Schütteln des Präparats im Glasröhrchen die Phosphoreszenz nach einiger Zeit oberflächlich vernichtet.

Zwischen den auftretenden schwachen Färbungen und der Leuchtfarbe besteht aber die vermutete Beziehung der Komplementarität nicht, vielmehr kann die Verreibungsfarbe als eine spezifische Eigenschaft des Trägers angesehen werden: Verriebenes Calciumsulfid zeigt im allgemeinen eine fleischfarbene, Strontium eine rötliche, Baryum eine grünblaue Verreibungsfarbe. Die Abhängigkeit der Verreibungsfarbe von dem Erdalkalisulfid scheint folgender Versuch einigermassen darzutun: Mischte man gleiche Mengen verschiedener Sulfide und bereitete aus dieser Mischung den Leuchtstein, so ergab die Verreibungsfarbe immer die Mischfarbe aus den Eigenfarben der beiden Komponenten.

Die Färbungen bleichen bei Gegenwart feuchter Luft im Lichte ziemlich rasch aus, im trockenen Wasserstoff dagegen erweisen sie sich auch im Lichte vollkommen beständig. Aufschlämmen in wasserfreiem Alkohol, in Benzol und Äther ändert sie nicht, in Wasser gebracht, verschwinden die Färbungen der Pulver fast augenblicklich. Diesen Änderungen entspricht aber keine Wiederherstellung des Phosphoreszenzvermögens.

[1]) Loc. cit. und Klatt und Lenard, loc. cit.

Inhomogenität unter dem Mikroskop, Änderung des Gesamtgewichtes oder des Sulfidgehalts, des verriebenen gegen das unverriebene Produkt, konnte nicht konstatiert werden, dagegen scheint eine Zunahme des spezifischen Gewichts um etwa 3% beim Verreiben des leuchtenden Strontiumsulfids einzutreten, doch soll diesem Resultat wegen der grossen hierbei auftretenden und schwer zu beseitigenden Versuchsfehler keine zu hohe Bedeutung beigelegt werden[1]).

Der Einfluss der Temperatur auf die Beständigkeit der Verreibungsprodukte scheint ein ausserordentlich grosser zu sein, denn es gelingt, schon bei Temperaturen von 100° aufwärts eine allmähliche Rückverwandlung des Verreibungsproduktes in das leuchtende zu erzielen, die bei Erhitzung auf die Darstellungstemperatur eine vollständige wird. Die Geschwindigkeit der Umwandlung steigt mit wachsender Temperatur; sie tritt bei etwa 900° in wenigen Minuten ein. Die Wahrscheinlichkeit einer Zunahme des spezifischen Gewichts und die eben erwähnte Unbeständigkeit des Verreibungsprodukts schon bei relativ geringer Temperaturerhöhung, die eine solche auch bei Zimmertemperatur wahrscheinlich machte, liessen vermuten, dass es sich bei diesem Vorgang um eine mit mechanischer Arbeitsleistung vor sich gehende chemische Änderung handele, bei der die bekannte thermodynamische Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dP} = \frac{V_0}{RT}$$ [2])

Geltung besässe. Ich habe deshalb versucht, die Umwandlung des leuchtenden Präparats in das Verreibungsprodukt und dessen Rückverwandlung in das leuchtende bei einer und derselben Temperatur auszuführen, indem ich den leuchtenden Körper in einem zugeschmolzenen dickwandigen Glasgefässe, in dem die Luft durch Wasserstoff ersetzt war, in einem Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 155° schwankte, mit Glasperlen drei Stunden lang schüttelte. Bei einem im übrigen ganz gleichen Versuch wurde die Schüttelung bei Zimmertem-

[1]) Erhaltene Werte für das spezifische Gewicht bei Strontiumsulfid mit CaF_2- und Cu-Zusatz:

verrieben	leuchtend
3·75	3·68
3·75	3·65

Mit möglichst geringem CaF_2-Zusatz und nach etwa einstündigem Verreiben:

verrieben	leuchtend
3·69	3·45

[2]) V_0 = Volumenänderung bei der Umwandlung von einem Mol der einen Modifikation in ein Mol der andern (M. Planck, Wied. Ann. **32**, 462. 1887). Prinzip von Le Chatelier.

peratur vorgenommen. Es ergab sich in beiden Fällen eine deutliche Abnahme der Leuchtkraft und das Auftreten der Rotfärbung. Ein die doppelte Zeit auf die angegebene Temperatur erhitztes rotes Pulver zeigte nach dieser Erwärmung bereits eine allerdings sehr schwache, aber merkliche Zunahme der Leuchtkraft. Es scheint hiernach also berechtigt, die Erscheinung als Verschiebung eines Gleichgewichts zwischen zwei instabilen Phasen durch äussern Druck zu betrachten, da, wie später gezeigt werden wird, auch das leuchtende Präparat als bei Zimmertemperatur instabil angesehen werden muss. Dass derartige Fälle möglich, zeigt das bekannte Gleichgewicht zwischen Harnstoff und isocyansaurem Ammonium, die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen instabil sind und freiwillig in Ammoniumcarbonat übergehen. Ein Lösungsgleichgewicht in dem nur zeitlich beständigen Äthylacetat, würde ähnliche Verhältnisse darstellen. — Bei der beschriebenen Rückverwandlung des verriebenen in das leuchtende Präparat bei niederer Temperatur scheint die Anwesenheit des Schmelzmittels von hohem Einfluss, indem die Umwandlung bei Gegenwart dieses ausserordentlich viel schneller und vollständiger zu erzielen ist. Die Analogie mit dem von G. Tammann beobachteten Einfluss indifferenter Stoffe auf die Entglasungsgeschwindigkeit ist hier augenscheinlich. Anderseits zeigen die schmelzmittelfreien Präparate auch die Verreibungsfarbe ausserordentlich viel schwächer, was seinen Grund einmal in dem Fehlen der spezifisch-katalytischen Wirkung des Schmelzmittels, das seine beschleunigende Kraft in beiden Richtungen betätigen muss, anderseits wohl in der geringern Härte der möglichst schmelzmittelfrei hergestellten Leuchtsteine[1]) hat.

Die Darstellung der phosphoreszierenden Sulfide.

Der Hauptteil meiner experimentellen Arbeiten war der Untersuchung der Bedingungen gewidmet, die zur Herstellung möglichst gut leuchtender Präparate erforderlich sind. Es gibt bekanntlich eine ganze Reihe von empirischen Vorschriften, die nach den Angaben der Autoren zu optimal phosphoreszierenden Leuchtstoffen führen sollen. Es galt nun, diese empirischen Daten in ihre einzelnen Faktoren zu zergliedern und deren Bedeutung einzeln zu verfolgen, um Rechenschaft zu erlangen über ihre Wirksamkeit auf das Endprodukt des Darstellungsprozesses. Diese Aufgabe zu lösen, ist mir bis zu einem gewissen Grade gelungen. Es hat sich nämlich in Übereinstimmung mit den Resultaten anderer

[1]) Siehe hierzu S. 20.

diesbezüglicher Untersuchungen ergeben, dass alle Versuchsbedingungen so zu wählen sind, dass das endgültige Produkt bei Zimmertemperatur eine räumlich möglichst konzentrierte homogene Lösung des Schwermetalls darstellt. In welcher Weise die einzelnen Faktoren auf das Endergebnis einwirken können, soll auf Grund der später beschriebenen Versuche zunächst an einem konkreten Beispiel dargelegt werden.

Betrachten wir das mehr oder weniger inhomogene Gemenge von Erdalkalisulfid und Schwermetallsulfid und Schmelzmittel, wie es nach dem ersten Abbrennen unter Zugrundelegung etwa der Klatt und Lenardschen Rezepte resultiert! Dieses Gemenge wird ein zweites Mal erhitzt; je höher die Temperatur dieser zweiten Calcination ist, um so grösser ist die Löslichkeit des Schwermetallsulfids, um so konzentrierter ist die Lösung, falls genügend Schwermetall im Gemenge vorhanden war, da die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Ist im ursprünglichen Gemenge mehr Schwermetallsulfid vorhanden als der Löslichkeit bei der Calcinationstemperatur entspricht, so bleibt ungelöstes übrig und würde nach dem Abkühlen das resultierende Präparat grau färben, Lichtabsorption und damit Abnahme der Leuchtkraft bedingen. Allerdings kann durch längeres Erhitzen der unerwünschte Überschuss des Schwermetalls entfernt werden — sei es durch Verdampfen dieses, sei es dadurch, dass das gelöste Metall an der Berührungsfläche mit der atmosphärischen Luft verdampft und oxydiert und weiterhin infolge von Diffusion durch neues Metall aus dem Innern ersetzt wird, wodurch eine weitere Auflösung des überschüssigen Metalls ermöglicht wäre. Aber bei längerm Erhitzen treten auch andere Vorgänge ein, welche die Leuchtkraft des resultierenden Präparats wiederum vermindern: Oxydation des Erdalkalisulfids und Reaktion mit den Tiegelwänden. Hierdurch wird die Konzentration des Lösungsmittels mithin die maximale räumliche Konzentration des Schwermetallsulfids verringert.

Versucht man, das überschüssige Schwermetallsulfid durch Anwendung einer viel höhern Erhitzungstemperatur in Lösung zu bringen, so kann dies allerdings von Erfolg sein, dafür sind aber auch die eben beschriebenen ungünstigen Vorgänge (Oxydation, Diffusion des Erdalkalisulfids und Verdampfung des Schwermetallsulfids) viel rapider geworden, so dass sie insbesondere bei längerer Erhitzungsdauer in ihrer Wirkung die reichlichere Auflösung des überschüssigen Schwermetallsulfids überkompensieren, d. h. in Summa ein schlechter leuchtendes Präparat erzielen können.

Besonders schädlich wirken zu lange Erhitzung, resp. zu hohe Temperatur natürlich dann, wenn von vornherein nur so viel Schwermetall

vorhanden ist, dass es sich bei der betreffenden Calcinationstemperatur gerade vollständig auflösen kann. In diesem Fall würden eine weitere Temperaturerhöhung oder eine längere Erhitzungsdauer nur ungünstig wirken. Eine Möglichkeit, diesen schädlichen Einfluss herabzumindern, läge in einer Vergrösserung der Gesamtmenge der Mischung, denn eine solche würde den Quotienten $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$ vermindern.

Anderseits darf die Erhitzungsdauer nicht zu kurz gewählt werden, da ja das Produkt, das nach dem Abbrennen resultiert, keineswegs homogen ist, sondern das Schwermetall zurzeit in der Hauptsache in ungelöster Form enthält. Da die Auflösung dieses Metalls, wie jeder Lösungsvorgang Zeit erfordert, so würde bei zu kurzer Erhitzung keine vollständige Lösung erfolgen. Die erforderliche Zeit wird um so kleiner sein, je feiner die Verteilung ist, und je höher die Temperatur der zweiten Calcination gewählt wird.

(Die Vorgänge, welche späterhin kurz unter dem Ausdruck Verschwinden des Erdalkalisulfids, resp. Schwermetalls zusammengefasst werden sollen, sind also folgende: Diffusionsvorgang zwischen dem Carbonatmantel und dem Sulfid, Verdampfung des Schwermetalls in einem mit der Temperatur wachsenden Betrage, und zwar a. des abgeschiedenen, b. des in Lösung befindlichen, allmähliche durch den Mantel und den geschlossenen Tiegel nicht gänzlich zu vermeidende Oxydation, die schliesslich auch bei dem Schwermetall merkliche Beträge annimmt und dessen Verdampfung in der abgeschiedenen Form verhindert.)

Man kann indes den Lösungsvorgang auch durch ein anderes Mittel beschleunigen (oder nach de Visser[1]) überhaupt ermöglichen: durch den Zusatz des sogenannten Schmelzmittels. Durch solche Zusätze kann die Erhitzungsdauer wesentlich reduziert werden, ohne dass man Gefahr läuft, den Lösungsvorgang noch unvollendet zu lassen. Durch die so ermöglichte Abkürzung der Erhitzungsdauer verringert sich wiederum der Einfluss oben genannter Vorgänge von Diffusion usw. Der Zusatz von Schmelzmittel wirkt also unter Berücksichtigung dieser Faktoren nur günstig. Ein übermässig grosser Zusatz natürlich kann durch Änderung der Konzentration des Lösungsmittels auch indirekt die des Schwermetalls verringern und so eine Abnahme der Leuchtkraft bedingen.

Beim Abkühlen der Lösung von der Calcinationstemperatur treten wiederum verschiedene Vorgänge ein, die die Leuchtkraft des resultierenden Präparats beeinflussen müssen. Die Löslichkeit des Schwermetalls nimmt, wie bereits erwähnt wurde, mit steigender Temperatur

[1]) Loc. cit.

zu. Eine z. B. bei 700° gesättigte Lösung ist bei Zimmertemperatur übersättigt. Über die Geschwindigkeit, mit der übersättigte feste Lösungen inhomogen werden, d. h. auskristallisieren, liegen wenig Beobachtungen vor. Indes lässt sich vermuten, dass hier ähnliche Verhältnisse vorliegen werden, wie sie beim Auskristallisieren übersättigter flüssiger Lösungen oder bei der Erstarrung überkalteter Schmelzen empirisch erforscht worden sind und von Lehmann und Tammann[1]) eine theoretische Grundlage erhalten haben. Demnach wäre bei gegebener Temperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit um so grösser, je stärker die Übersättigung ist. Bei gegebener Übersättigung ist die Kristallisationsgeschwindigkeit ceteris paribus um so grösser, je höher die Temperatur ist. In unserm Falle, wo der Übersättigungsgrad mit sinkender Temperatur zunimmt, wirken beide Ursachen in entgegengesetzter Richtung. Meine Versuche zeigen nun, dass (ähnlich wie bei stark überkalteten Schmelzen) der Temperatureinfluss im allgemeinen bei weitem überwiegt. Um also die bei hoher Temperatur nahezu oder vollständig gesättigten Lösungen auch beim Abkühlen auf Zimmertemperatur homogen zu erhalten, müsste man möglichst rasch abkühlen, um so rascher, je konzentrierter die Lösung bei höherer Temperatur war. Anderseits wird langsames Abkühlen eine weitgehende Abscheidung des Schwermetalls zur Folge haben. Am „gefährlichsten“ ist hierbei die erste Periode der Abkühlung, wo noch eine relativ hohe Temperatur besteht. Ist die Temperatur einmal auf etwa 500° gesunken, so ist auch die Abscheidungsgeschwindigkeit so gering geworden, dass sie praktisch vernachlässigt werden kann.

(Aus dieser Betrachtung über die Rolle, welche die Abkühlungsgeschwindigkeit bei dem Verhalten metastabiler Gebilde spielt, erklärt sich auch zum andern Teil die in der Praxis häufig beobachtete Tatsache, dass Vorschriften, die im Kleinen zu sehr guten Resultaten führen, bei Anwendung grösserer Mengen versagen. Es ist das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche in letzterm Falle ein wesentlich anderes.)

Wie bei allen Ausscheidungsgeschwindigkeiten wird diese nicht bloss von der Temperatur und Übersättigung, sondern auch von andern Bedingungen beeinflusst. So können kleine Teilchen ungelöst vorhandenen Schwermetalls sogenannte Keimwirkung ausüben und die Aus-

[1]) Insbesondere Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 51 (1899). — Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Tammann, Friedländer, Küster (Zeitschr. f. physik. Chemie **24**—**28**). — A. Wilson, Phil. Mag. **5**, 238 (1900); siehe hierüber die Litteraturzusammenstellung bei E. v. Pickardt, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 18 (1903). — O. Lehmann, Molekularphysik 1888, 1889.

scheidung weitern Schwermetalls beschleunigen, eventuell erst ermöglichen. Eine bei hoher Temperatur homogene Lösung wird daher viel leichter bei Abkühlung auf Zimmertemperatur homogen bleiben als eine inhomogene.

Ein anderes für praktische Zwecke sehr wichtiges Mittel, die Ausscheidungsgeschwindigkeit zu modifizieren, liegt in dem Zusatz verschiedener indifferenter Stoffe, eine Erscheinung, die im besondern in der Eisenmetallurgie und Glastechnik beobachtet worden ist und verwertet wird. So ist z. B. von Charpy und Grenet[1]) der Einfluss des Siliciums auf die Geschwindigkeit und Abscheidungstemperatur des Graphits aus dem Eisenschmelzfluss untersucht worden, während E. Heyn[2]) in seiner den Zeitfaktor bei den Vorgängen in den Eisenkohlenstofflösungen stark betonenden Untersuchung auf die Hysteresis begünstigende Wirkung von Mangan hinweist. Auch soll hier noch einmal auf die Versuche von G. Tammann[3]) hingewiesen werden, wo der grosse Einfluss indifferenter Stoffe auf das spontane Kristallisationsvermögen überkalteter Schmelzen in positivem und negativem Sinne konstatiert wird.

In unserm Fall übernimmt das Schmelzmittel diese Rolle, und zwar verzögert es das Auskristallisieren der überkalteten Lösung beträchtlich, wodurch sich zu seinen oben zusammengefassten günstigen Wirkungen noch eine weitere ausserordentlich wichtige hinzugesellt.

Die Gesamtheit der einzelnen Faktoren, welche bei der Darstellung leuchtender Sulfide wirksam sind, lässt sich nach diesem in folgendem zusammenfassen:

Schmelzmittel wirkt begünstigend:

a. beschleunigt den Lösungsvorgang im inhomogenen Gemenge;
b. verzögert die Abscheidung des Schwermetalls bei der Abkühlung.

Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit wirkt begünstigend: Es wird vollkommnere Übersättigung erzielt. Hierdurch einerseits Abscheidung des Schwermetalls, also Lichtabsorption vermieden, anderseits der Schwermetallgehalt mithin das Leuchtvermögen gesteigert.

Steigerung der Temperatur wirkt:

a. begünstigend: infolge Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur;

[1]) Compt. rend. **134,** 103 (1902).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10,** 491 (1904).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10,** 532 (1904).

b. bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen im allgemeinen begünstigend, durch die erzielte schnellere Verdampfung des überschüssigen, also ungelösten Schwermetalls; bei für die betreffende Temperatur gesättigten und ungesättigten Lösungen benachteiligend, wegen der mit wachsender Temperatur beschleunigten Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung.
c. Nachteilig, wegen der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Verlängerung der Erhitzungsdauer wirkt:

a. begünstigend, indem durch sie eine vollständigere Auflösung erzielt wird;
b. bei für die betreffende Temperatur übersättigten Lösungen begünstigend, wegen der Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung; bei für die betreffende Temperatur gesättigten oder ungesättigten Lösungen benachteiligend, weil die Verdampfung des Schwermetalls aus der Lösung vergrössernd.
c. Nachteilig, infolge der Beschleunigung der Oxydation des Erdalkalisulfids.

Vergrösserung der Gesamtmenge wirkt:

a. begünstigend, indem es die beschriebenen Vorgänge an der Oberfläche reduziert;
b. benachteiligend, indem es die Abkühlungsgeschwindigkeit und somit den Grad der Übersättigung verringert.

Versuche.

Die Versuche wurden je nach der angewandten Temperatur etwas verschieden angestellt, bis zu Temperaturen über 500° abwärts wurde die beschriebene Methode der Erhitzung der Pulver in Tiegeln und im elektrischen Ofen ausgeführt. Bei niedern Temperaturen wurden Bäder von siedendem Wasser, Xylol, Naphtalin und Schwefel verwendet, und die Pulver in zugeschmolzenen Glasgefässen entweder direkt in die Flüssigkeit oder in von dem Dampf der betreffenden Flüssigkeit umspülte Luftbäder eingebracht. Die Glasgefässe waren bei niederer Temperatur die zu den Belichtungsversuchen benutzten Glasfläschchen mit planparallelen Wänden, die aber bei höhern durch Glasröhren ersetzt werden mussten. Im letztern Falle wurde aber zur Beobachtung das Pulver stets in die Fläschchen umgefüllt. Ausserdem wurde aus Zweckmässigkeitsgründen an Stelle des nach dem ersten Abbrennen entstehenden grauen Sulfidgemenges das farbige Verreibungsprodukt des einmal

calcinierten Sulfids als Versuchsmaterial verwendet. In dem Auftreten der Färbung beim Verreiben hatte man unter sonst konstanten Bedingungen ein gutes Mass für die Feinheit und Homogenität der Pulver, die auf dem andern Wege nur schwer zu erreichen waren, wie die häufig auftretende Unregelmässigkeit im Ausfall der Calcinationsprodukte zeigte.

Orientierende Versuche zunächst ergaben, dass man bei der üblichen Abkühlungsmethode ein optimal leuchtendes Präparat erhält, wenn bei einem Zusatz von ca. $^1/_{20000}$ g CuO 1 g $SrCO_3$ in Anwendung kam und nach dem ersten Abbrennen das Präparat etwa 20 Minuten auf 800° erhitzt wurde. Bei Anwendung von mehr Schwermetall kann eine vollständige Lösung nicht mehr erzielt werden.

Dieses Präparat, resp. das aus ihm gewonnene rote Pulver bildete daher das Ausgangsmaterial für eine grosse Anzahl von Versuchen. Es sollen diese Präparate im folgenden kurz als „Normalpräparat", resp. „Normalpräparat verrieben" bezeichnet werden.

Durch die Verwendung von verriebenen roten Pulvern tritt zu den mannigfaltigen auf Seite 26 und 27 erwähnten zeitlich neben- und nacheinander verlaufenden Vorgängen noch ein weiterer hinzu, nämlich die Seite 21 beschriebene Umwandlung der farbigen in die weisse Form des Sulfids. Trotz dieser scheinbaren Komplikation sind bei Verwandlung von rotem Pulver als Ausgangsmaterial die Vorgänge und Resultate, wie schon erwähnt, definierter, als wenn das Präparat, das beim Abbrennen resultiert, als Ausgangsmaterial gewählt wird, denn dieses ist nicht nur inhomogen, sondern zeigt von Versuch zu Versuch nicht vollständig übereinstimmende Zusammensetzung, da die Temperatur des Abbrennens nicht genau geregelt werden, anderseits durch Verreibung die mechanische Verteilung nur bis zu einem gewissen Grade bewerkstelligt werden kann.

I. $t = 800°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben".

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	15′	20′	1h	2h	6h
Leuchtstärke:	schwächer als Nr. 3—5		ziemlich gleich, optimal			allmähliche sehr geringe Abnahme.		

Die Erhitzungsdauer ist innerhalb weiter Grenzen ohne erheblichen Einfluss auf die Leuchtstärke. Die Verwandlung der roten Form in die leuchtende scheint schon nach etwa zehn Minuten vollständig zu sein, bei langem Erhitzen (sechs Stunden) nimmt die Leuchtkraft allmählich, aber nicht sehr merklich, ab, was einem allmählichen Verschwinden des Schwermetalls aus der Lösung zuzuschreiben ist.

II. $t = 900°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.

Nr.	9	10	11	12	13	14
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	20′	2h	6h
Leuchtstärke:	Schwächer als Nr. 11		wie Nr. 2.	kaum merkliche Abnahme		ziemlich starke Abnahme.

Bei 900° haben sich die Verhältnisse nicht wesentlich geändert. Nr. 11 leuchtet am stärksten und etwa mit derselben Intensität wie Nr. 2. Die Zunahme der Intensität von Nr. 9 bis Nr. 11 ist sehr gering, die Abnahme der Leuchtkraft bei sechsstündigem Erhitzen sehr erheblich, entsprechend dem stärkern Verschwinden des Schwermetalls.

III. $t = 1000°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.

Nr.	15	16	17	18	19	20
Erhitzungsdauer:	2′	5′	10′	15′	2h	4h
Leuchtstärke:	allmähliche, ziemlich starke Abnahme erheblich schwächer als Nr. 2.				sehr gering	noch weitere Abnahme

Nur bei kurzer Erhitzung erzielt man leidlich leuchtende Präparate. Die Leuchtkraft wird bei langem Erhitzen aus denselben oben genannten Gründen sehr gering.

IV. $t = 1200°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.

Nr.	21	22	23	24
Erhitzungsdauer:	2′	5′	15′	2h
Leuchtstärke:	nicht wesentlich verschieden von Nr. 15	wesentlich schwächer als Nr. 16.	(geschmolzen!) Schwache Phosphoreszenz	Phosphoreszenz fast gänzlich verschwunden

Hier genügt eine Erhitzung von zwei Stunden, um die Phosphoreszenz so gut wie ganz zu vernichten. Bei dieser und noch höhern Temperaturen tritt ausserdem ein deutlicher Schmelzprozess ein, der die Trennung von Mantel und Leuchtstein unmöglich macht und die Präparate zur weitern Untersuchung unbrauchbar werden lässt. Folgende Versuchsreihe gibt hierüber Aufschluss. Man sieht, dass die Erscheinung unabhängig vom Tiegelmaterial ist.

IVa. $t = 1200°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.

Nr.	33	34	35[1])	36[2])	37[3])	38
Erhitzungsdauer:	5′	10′	15′	15′	15′	25′
Leuchtstärke:	ziemlich kräftig grün	starke Abnahme	schwach weisslich grün	desgl.	bläulich weiss.	
Konsistenz des Leuchtkörpers:	Stein		geschmolzen.			

[1]) Tiegel aus Porzellan. [2]) Tiegel aus Magnesia. [3]) Tiegel aus Platin.

(Es wurde versucht, die Erscheinung bei 1100° zu benutzen, um die Sulfide gänzlich von Schwermetall zu befreien, doch erwies sich dieser Weg als ungeeignet, da einmal infolge der eintretenden Diffussion der Sulfidgehalt sehr stark abnahm, anderseits es überhaupt nicht gelang, bei einigermassen grossem Anfangsgehalt an Schmermetall das Sulfid gänzlich weiss zu erhalten. Der letzte Rest des Kupfersulfids hatte sich offenbar in schwer flüchtiges Oxyd verwandelt. Glühte man daher nach Abbrennen mit Schwefel die Präparate von neuem bei 800°, so trat die grüne Phosphoreszenz merklich, wenn auch schwach, wieder auf. Bemerkt sei noch, dass die lange auf hohe Temperatur erhitzten sehr sulfidarmen Leuchtsteine eine deutliche violette Phosphoreszenz zeigten, die ich nach den von mir angestellten Handversuchen dem Strontiumoxyd zuschreiben muss.)

Bei Temperaturen, bei denen das verwandte rote Pulver einen zu hohen Gehalt an Schwermetall besass, also bei solchen unterhalb 800° lagen die Verhältnisse wesentlich anders. Versuche wurden bei 700 und 550° angestellt.

V. $t = 700°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben".

Nr.	25	26	27	28	29
Erhitzungsdauer:	2′	10′	$1^1/_2{}^h$	2^h	3^h
Leuchtstärke:	schwächer als Nr. 26	schwächer als Nr. 27	optimal, und wenig schwächer als Nr. 3	Abnahme	weitere Abnahme
				starke Graufärbung.	

Die allmähliche Zunahme der Leuchtkraft ist dadurch zu erklären, dass die Umwandlung von rotem Pulver in leuchtendes bei dieser niedrigen Temperatur wesentlich langsamer erfolgt als bei 800°. Die Abnahme ist in diesem Fall nicht durch Verschwinden des Schwermetalls bedingt wie bei den höhern Temperaturen, sondern durch Abscheidung von Schwermetall und damit verbundener Absorption des Phosphoreszenzlichtes: Mit andern Worten, das rote Pulver wandelt sich zunächst in die instabile übersättigte weisse Form um und scheidet dann erst das überschüssige Schwermetall ab. Indes scheint die Ausscheidung bereits zu beginnen, ehe die Umwandlung vollständig ist, denn selbst das optimal leuchtende Präparat Nr. 27 leuchtet merklich schwächer als das bei 800 erhaltene Nr. 3.

VI. $t = 550°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben" [1].

Nr.	30	31	32
Erhitzungsdauer:	5′	10′	2^h
Leuchtstärke:	Zunahme		beginnende Abnahme leuchtet bedeutend schlechter als Nr. 27 (opt. f. 700°).

[1]) Es wurden bei dieser Temperatur nicht mehr Versuche angestellt, da die

Beide Vorgänge, die Umwandlung der roten Form in die leuchtende, sowie die Ausscheidung des überschüssigen Schwermetalls treten bei 550° noch deutlicher in Widerstreit, da beide hier noch langsamer verlaufen.

Über die Versuche bei 450 und 200° ist bereits Seite 20—22 das Erforderliche mitgeteilt worden. Hier ist die Geschwindigkeit der Umwandlung von roter in die weisse Form und die Ausscheidung des überschüssigen Schwermetalls bereits so gering geworden, dass man die graue Färbung mithin die Verringerung der Leuchtkraft nicht bemerken kann. Auch nach wochenlangem Erhitzen schien die Leuchtkraft noch zuzunehmen, d. h. das Präparat befand sich im Stadium der Umwandlung von der farbigen in die weisse Form.

Auf Grund der im Vorausgegangenen mitgeteilten Versuche, die zu den auf Seite 22—26 besprochenen Überlegungen führten, liess sich der zeitliche Verlauf des Verhaltens eines verriebenen Präparates bei einer über sehr lange Zeit ausgedehnten Erhitzung voraussagen: Es war zu erwarten, dass nach der stattgehabten Verwandlung der verriebenen Form in die leuchtende, die sich durch eine Zunahme der Leuchtkraft kenntlich machen würde, wiederum eine mit Graufärbung verbundene Abnahme eintreten musste, entsprechend einer Abscheidung des überschüssigen Schwermetalls (vorausgesetzt, dass die Temperatur der Erhitzung unterhalb 800° läge). Darauf wäre wiederum eine Zunahme der Leuchtkraft entsprechend der allmählichen Verdampfung des abgeschiedenen Schwermetalls und endlich infolge allgemeiner Zerstörung des Leuchtkörpers wiederum eine Abnahme der Leuchtkraft anzunehmen gewesen. Die im vorhergehenden beschriebenen Versuche bestätigen diese Vermutungen nicht allgemein, weshalb ein derartiger „Dauerversuch“ bei 700° angestellt wurde. Es wurde hierbei von einem für 800° etwas übersättigten Präparate ausgegangen, um eine etwa sonst eintretende Verzögerung der Abscheidung des überschüssigen Metalls unmöglich zu machen.

IX. $t = 700°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.
CuO-Gehalt = $^1/_{15000}$ auf 1 g $SrCO_3$.

Nr.	54	55	56	57	58	59	60
Erhitzungsdauer:	10′	30′	$1^1/_2{}^h$	$2^1/_2{}^h$	3^h	4^h	16^h
Leuchtstärke:	kräftig	stärker als Nr. 54	schwächer als Nr. 55	weitere Abnahme		stärker als Nr. 58	ca. wie Nr. 59
Körperfarbe:	schwache Graufärbung		Graufärbung stärker als Nr. 54 u. 55.	Verstärkung der Graufärbung		keine wesentliche Änderung gegen Nr. 58.	

Trennung des Mantels vom Leuchtstein nur unvollkommen bewerkstelligt werden konnte, was für eine genaue Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes nachteilig war.

Wie aus der vorstehenden Tabelle und der Kurve (Fig. 3) hervorgeht, sind eine zweimalige Zunahme des Leuchtvermögens, entsprechend den beiden aufsteigenden Ästen der Kurve, und eine zwischen diesen Vorgängen stattfindende Abnahme, entsprechend dem mittlern absteigenden Ast der Kurve, zu beobachten. Um den letzten absteigenden Ast, resp. die Zerstörung des Leuchtsteins nachzuweisen, wäre bei der Temperatur von 700° eine über viele Tage ausgedehnte Erhitzung nötig gewesen. Dieser Teil der Kurve ist daher eine in Analogie mit den bei höherer Temperatur angestellten Versuchen gefunden worden und daher punktiert in die Figur eingetragen.

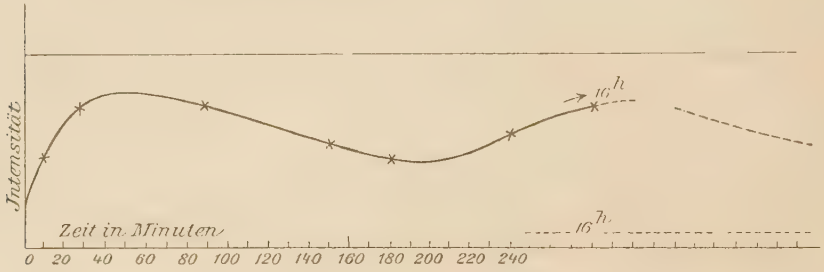

Fig. 3.

Sie gibt somit das vollständige Bild des zeitlichen Verhaltens eines für die betreffende Temperatur übersättigten Leuchtkörpers.

Die Abscheidung des Schwermetalls aus übersättigter Lösung. (Keimwirkung.)

Um den Einfluss der Erhitzungsdauer und Temperatur auf dieses zweite Stadium, d. i. die Abscheidung des Schwermetalls aus der übersättigten Lösung, für sich verfolgen zu können, ging ich in den folgenden Versuchen nicht vom Normalpräparat verrieben, sondern vom leuchtenden Normalpräparat aus.

Versuche bei 200 und 450° ergaben wechselnde Resultate. In einem Fall war schon nach wenigen Tagen bei 200° Abnahme des Phosphoreszenzvermögens und merkliche Graufärbung zu erzielen. In einem andern konnte auch wochenlanges Erhitzen auf 450° keine Änderung herbeiführen. Wurden schon etwas grauer gefärbte, also schon bei 800° etwas übersättigte Präparate verwendet, so zeigte sich allerdings eine mit Zunahme der Graufärbung verbundene sehr starke Abnahme des Phosphoreszenzvermögens. Da hier die Wirkung von Keimen diese Erscheinung verursacht haben konnte, so wurde unternommen, künstlich solche einem anscheinend keimfreien, also ganz weissen

leuchtenden Präparat zuzufügen, indem das graue Pulver von dem eben erwähnten ca. vier Wochen auf 450° erhitzten Präparat, das wie angegegeben, seine Leuchtkraft fast gänzlich verloren hatte, unter die körnige Masse des weissen Präparats gemengt wurde. Die nach einer Erhitzung von vierzehn Tagen auf 450° beobachtete Wirkung war nur gering, doch muss betont werden, dass die Verhältnisse für das Auftreten einer Keimwirkung, wenn die schwarzen Sulfidteilchen in die leuchtende Masse gleichmässig verteilt eingebettet sind, viel günstiger liegen, wie bei diesem Versuch der künstlichen Erzeugung einer solchen.

Abkühlungsgeschwindigkeit und Schmelzmittel.

Bei Verwendung der Porzellantiegel konnte, auch wenn der Tiegel nach der Entnahme aus dem Ofen auf eine Metallplatte gestellt wurde, keine wesentliche Beschleunigung der Abkühlung erreicht werden. Nach vielen Tastversuchen verwandte ich hierzu einen Nickeltiegel, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass dieses Metall keine merklichen phosphorophoren Eigenschaften besässe. Der Tiegel war zylinderisch geformt und konnte mit einer mit starken Kupferbacken versehenen Zange, die ihn vollständig umfasste, dem Ofen entnommen und in kaltem Wasser abgekühlt werden. Diese Anordnung wurde getroffen, um bei der Abkühlung im Wasser das Auftreten des Leidenfrostschen Phänomens zu vermeiden. Die hierdurch erzeugte Vergrösserung der Abkühlungsgeschwindigkeit war wesentlich, obgleich erwähnt werden muss, dass infolge des sich Ablösens des Leuchtsteins von den Tiegelwänden und des ausserordentlich schlechten Wärmeleitvermögens der Masse selbst, die Verhältnisse hier weit ungünstiger liegen, als etwa beim Abschrecken von Metallschmelzen.

VII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.
(a) Erhitzungsdauer = 15′.

Nr.	39	40	41
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam [1]
Leuchtstärke:	gut	geringe Zunahme	sehr geringe Abnahme
Körperfarbe:	weiss	weiss	weiss

VII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = CuO-Gehalt Erhitzungsdauer = 15′.
(b) $^1/_{10\,000}$ g auf 1 g $SrCO_3$.

Nr.	42	43	44
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam
Leuchtstärke:	merklich geringer als Nr. 43	gesättigt grün, stärker als „Normalpräparat leuchtend“	keine Annahme gegen 42
Körperfarbe:	beginnende Graufärbung	weissgrün	grau.

[1]) Der Tiegel bleibt im Ofen, die Heizung wird sistiert.

VII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = $^2/_{10\,000}$ g CuO auf 1 g $SrCO_3$.
(c) Erhitzungsdauer = 15′.

Nr.	45	46	47
Geschwindigkeit der Abkühlung:	normal	schnell	langsam
Leuchtstärke:	sehr viel schwächer als Nr. 46	kräftig, aber schwächer als Nr. 43	ungefähr wie Nr. 45
Körperfarbe:	starke Graufärbung	weissgrün	starke Graufärbung

Die Versuche wurden nur bei 800° angestellt und lassen sich im folgenden zusammenfassen: Enthielten die Präparate einen Schwermetallgehalt, der unter der Sättigungsgrenze oder in ihrer unmittelbaren Nähe lag, so zeigte sich kein bemerkenswerter Einfluss: bei schwach übersättigten Präparaten dagegen trat der Unterschied deutlich in dem Sinne hervor, dass die schnell abgekühlten eine wesentlich geringere oder keine graue Färbung und stärkeres Leuchtvermögen gegenüber den normal abgekühlten zeigten. Es war sogar möglich, bei richtiger Abpassung der Schwermetallkonzentration durch schnelles Abkühlen Leuchtsteine zu erhalten, die wesentlich kräftigeres Phosphoreszenzvermögen zeigten, als die unter den günstigsten Bedingungen dargestellten normal abgekühlten, was offenbar dem grösseren Gehalt an gelöstem Schwermetall zugeschrieben werden muss (Nr. 43). Das zugesetzte Schwermetall betrug ja doch das Doppelte der gewöhnlich angewandten Menge.

Einfluss des Schmelzmittels im besondern.

VIII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = „Normal verrieben“.
Erhitzungsdauer = 15′.

Nr.	48 (mit Schmelzmittel)		49 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	a. schnell	b. langsam
Leuchtstärke:	ohne merkliche Verschiedenheit		a. leuchtet etwas besser als b.	
Körperfarbe:			fast weiss	beginnende Graufärbung.

VIII. $t = 800°$. Versuchsmaterial = $^2/_{10\,000}$ g CuO auf 1 g $SrCO_3$.
Erhitzungsdauer = 15′.

Nr.	50 (mit Schmelzmittel)		51 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	schnell	langsam
Leuchtstärke:	Unterschied in Leuchtkraft und Körperfarbe wie bei VIIc.		Die Unterschiede in Leuchtkraft und Farbe sind wesentlich grösser als bei Nr. 50.	
Körperfarbe:	Relative Stärke des Leuchtens grösser als bei Nr. 51		Leuchtkraft im Vergleiche zu Nr. 50 schwächer.	

VIII. $t = 800°$. Versuchsmaterial $= {}^{4}/_{10\,000}$ CuO-Gehalt auf 1 g $SrCO_3$. Erhitzungsdauer: $= 15'$.

Nr.	52 (mit Schmelzmittel)		53 (ohne Schmelzmittel)	
Geschwindigkeit der Abkühlung:	schnell	langsam	a. schnell	b. langsam
Leuchtstärke:	die Leuchtkraft ist nicht wesentlich verschieden, ihrem absoluten Betrage nach gering. Abscheidung des Schwermetalls sehr stark.		kein wesentlicher Unterschied zu Nr. 52. Leuchtstärke von a. etwas stärker als von b. Starke Abscheidung.	
Körperfarbe:				

Die relativen Unterschiede treten zwischen schnell und langsam abgekühlten Präparaten bei gleicher Schwermetallkonzentration deutlicher auf, wenn das Schmelzmittel fehlt. Bei sehr hoher Konzentration des Schwermetalls aber wird die Wirkung der Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Absorptionswirkung des sowieso reichlich abgeschiedenen Schwermetalls verdeckt.

Charakteristisch für die Wirkung des Schmelzmittels auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit des Schwermetalls sind die hierüber bei niedern Temperaturen (200 und 450°) angestellten Versuche.

Verwendete man nämlich schmelzmittelfreie leuchtende Präparate, so ging die Abnahme des Phosphoreszenzvermögens, mithin die Abscheidung des überschüssigen Schwermetalls schnell und vollständig von statten, und es trat sogar auf diese Weise die bemerkenswerte Erscheinung ein, dass schmelzmittelhaltiges rotes Pulver bestimmten Schwermetallgehalts, das mit einem schmelzmittelfreien leuchtenden Präparat gleichen Gehaltes auf 450° erhitzt wurde, nach Ablauf einer bestimmten Zeit ein bei weitem kräftigeres Leuchtvermögen zeigte als das ursprünglich viel kräftiger leuchtende weisse Präparat (siehe hierzu Fig. 4).

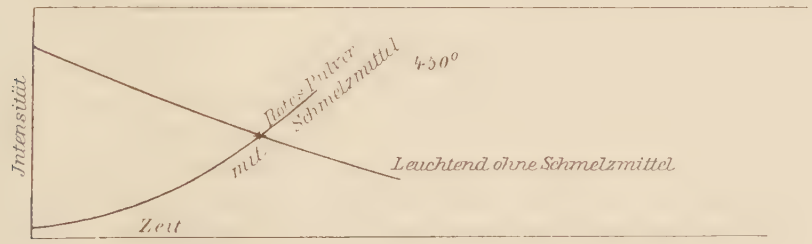

Fig. 4.

Einfluss von Temperatur und Erhitzungsdauer bei wechselndem Schwermetallgehalt.

Nachdem bei konstantem Schwermetallgehalt der Einfluss der in Betracht kommenden Faktoren beim Erhitzen von verriebenem, resp.

leuchtendem Sulfid konstanten Schwermetallgehalts klargelegt war, konnte ich bei den folgenden Versuchen, bei denen der Schwermetallgehalt systematisch variiert wurde, mich auf Versuche bei zwei Erhitzungsdauern beschränken.

Zu diesem Zweck wurde eine grosse Anzahl von Leuchtsteinen hergestellt, bei denen wiederum das rote Verreibungsprodukt das Ausgangsmaterial bildete, das immer auf folgende Weise gewonnen war: 10 g Strontiumcarbonat wurden mit der nötigen Menge Schwefel[1]) fein verrieben und nach Zusatz der nötigen Menge Schwermetall in einen verschlossenen Porzellantiegel von immer gleicher Grösse 20 Minuten über der freien Flamme eines grossen Teclubrenners abgebrannt. Nach dem Erkalten wurde die Masse fein verrieben und im Strontiumcarbonatmantel 20 Minuten bei 800° in verschlossenen unglasierten Porzellantiegel calciniert. Darnach wurde der Tiegel dem Ofen entnommen, auf einer Metallplatte abgekühlt und der Leuchtstein fein verrieben. Zu jedem Einzelversuch wurde immer 1 g des roten Pulvers verwandt. Der Schmelzmittelzusatz betrug wieder 0·01 g, die Calcination geschah in kleinen, immer gleich grossen verschlossenen Porzellantiegeln im Carbonatmantel. Sofort nach dem Abkühlen wurde der Leuchtstein vom Mantel getrennt, in kleinere Stücke zerschlagen und so in Glasröhrchen gefüllt, die, nachdem die enthaltene Luft durch Wasserstoff ersetzt war, zugeschmolzen wurden. In diesen Gefässen wurde dann die Belichtung und Vergleichung vorgenommen, und zwar unter Verwendung eines Monochromatfilters[2]), um gegen die bei geringem Schwermetallzusatz störende blaue Eisenphosphoreszenz geschützt zu sein. Der angewandte Schwermetallzusatz variierte bei diesen Versuchen zwischen $^1/_{80\,000}$ und $^2/_{10\,000}$. Der Sulfidgehalt betrug etwa 20 % und wich, wie durch viele angestellten Titrationen erwiesen wurde, nicht wesentlich von diesem Werte ab. Die Erhitzungsdauer betrug 10 Minuten oder $1^1/_2$ Stunden. Beigefügte Kurven geben die Resultate der angestellten Versuche wieder. Die Doppelkurven 1 bis 4, Fig. 5, geben die Änderung der Leuchtintensität mit dem Schwermetallgehalt bei kurzer und langer Erhitzung für 700, 800, 900, 1000° wieder und wurden gewonnen, indem einmal die Intensitäten der gleichlang erhitzten Präparate wechselnder Schwermetallkonzentration untereinander, anderseits die Präparate gleichen Schwermetallsgehalts und verschiedener Erhitzungsdauer verglichen wurden. Untereinander sind die Kurvenpaare nicht vergleichbar. Bei den Kurvenscharen Fig. 5a, mit den gleichen

[1]) etwa mehr als 3·25 g. [2]) Siehe S. 19.

Abszissen und Ordinaten, bestimmt sich wiederum die Form der Kurven durch Vergleich der unter konstanten Temperaturbedingungen gewonnenen Präparate wechselnden Schwermetallgehalts, die relative Lage der Kurven zueinander durch Vergleich der Präparate konstanten Schwermetallgehalts und konstanter Erhitzungsdauer, aber wechselnder Darstellungstemperatur.

Im einzelnen ist zu den Kurven folgendes zu sagen:

Die Kurve für 700° (kurze Erhitzung) hat angenähert die gleiche Gestalt wie die entsprechende für 800°. Sie zeigt die noch unvollständige Umwandlung des Verreibungsproduktes in das leuchtende; der Abfall nach links erklärt sich aus dem geringen Schwermetallgehalt, der nach rechts aus der schwachen, aber merklichen, schon bei der ersten Calcination erfolgten Abscheidung des Metalls. Die Kurve für lange Erhitzung liegt zunächst über, dann unter der andern, entsprechend einer zunächst vollständigen Umwandlung des Verreibungsprodukts in das leuchtende, in den Teilen geringerer und entsprechend einer diese Erscheinung aber gänzlich verdeckenden Auslösung der Übersättigung und damit verbundene Abscheidung von Schwermetall in den höhern Konzentrationen.

800°, kurze Erhitzung: Die Kurve zeigt die vollständige Umwandlung des Verreibungsprodukts in das leuchtende. Ihr Maximum zeigt die Sättigungsgrenze für 800°. Für den Abfall nach links und rechts gilt die für die Kurve bei 700° angegebene Erklärung: 800°, lange Erhitzung: Die Kurve zeigt bereits die Wirkung des verdampfenden Schwermetalls, die sich im Gebiet geringer Konzentrationen ungünstig, im Gebiet hoher Konzentration günstig bemerkbar macht und eine scheinbare Verschiebung des Optimums nach rechts, d. h. nach Gebieten höherer Konzentrationen zur Folge hat.

Die 900°-Kurve für kurze Erhitzung zeigt ein nur noch äusserst schwaches, die für lange Erhitzung überhaupt kein Maximum mehr in den mittlern Konzentrationen. Im übrigen gelten für ihre relative Lage dieselben Gesichtspunkte.

Bei 1000° macht sich die Wirkung der Verdampfung des Schwermetalls immer stärker, auch bei kurzer Erhitzung bemerkbar. Die Kurve für lange Erhitzung liegt daher vollständig unter der für kurze.

Interessant sind die durch diese Anordnung der Kurven auftretenden Schnittpunkte. Er ergibt sich aus ihnen die Möglichkeit, bei bestimmter Schwermetallkonzentration aber wechselnder Erhitzungsdauer gleiche Intensitäten des Leuchtvermögens zu erzielen, ein Ergebnis, das bei oberflächlicher Untersuchung leicht zu dem Schlusse führen könnte,

als sei bei 700 bis 900° überhaupt die Leuchtkraft unabhängig von der Erhitzungsdauer, wovon gerade das Gegenteil nachgewiesen werden konnte.

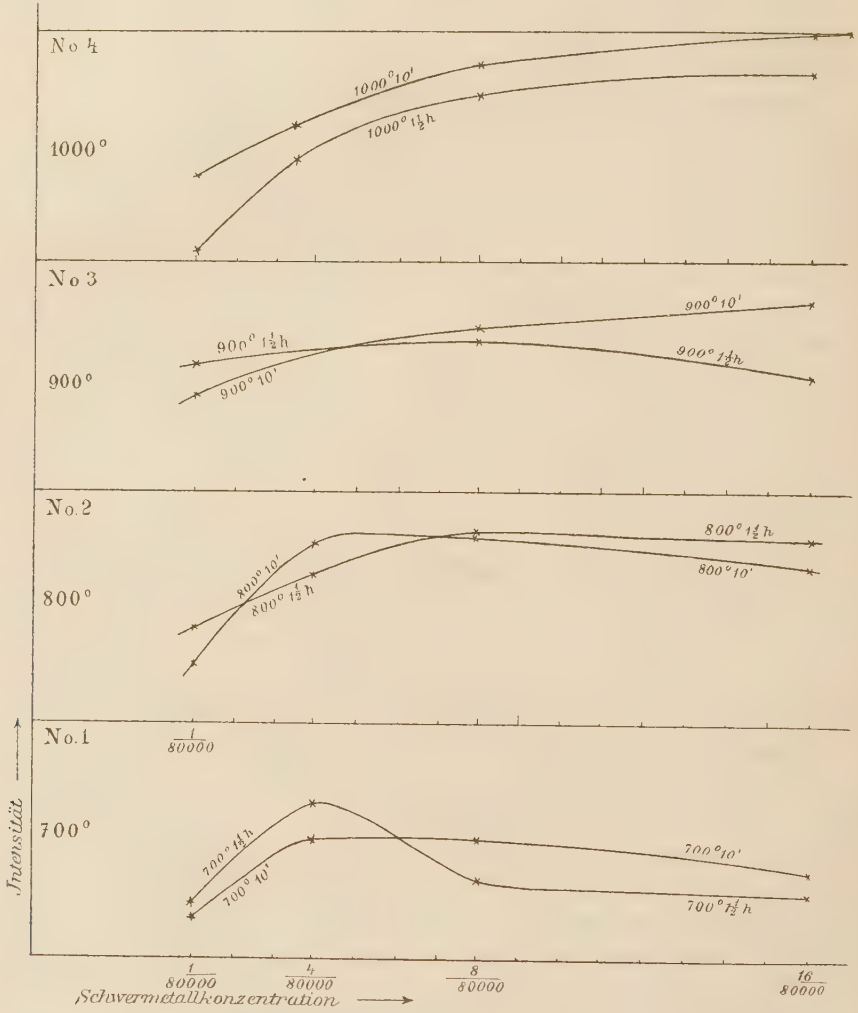

Fig. 5.

Zu Fig. 5a sei endlich folgendes bemerkt:

Für kurze Erhitzung liegt die 700°-Kurve am tiefsten entsprechend der unvollständigen Umwandlung. Die 800°-Kurve am höchsten, mit Ausnahme der Punkte höchster Konzentration, wo die primäre Abscheidung eine Rolle spielt. Die Punkte für 900 und 1000° liegen zwischen

beiden, so, dass wiederum die 900°-Kurve über der 1000°-Kurve zu liegen kommt bis auf die Stellen höchster Konzentration, wo die 1000°-Kurve infolge ihres einsinnigen Ansteigens die übrigen überschneidet.

Für lange Erhitzung zeigt die 800°-Kurve fast in ihrem ganzen Verlauf die höchste Lage, nur in einigen Punkten geringer Konzentrationen wird sie von der 700°-Kurve überschnitten, ein Beweis für die schon hier eintretende, allerdings sehr schwache Verdampfung des Metalls. Hierdurch ist im besondern die auffallend tiefe Lage der 1000°-Kurve hervorgerufen. Die Punkte der 700°-Kurve steigen zunächst steil an und zeigen dann den charakteristischen tiefen Abfall infolge der Auslösung der Übersättigung, die hier nicht durch merkliche Verdampfung kompensiert wird.

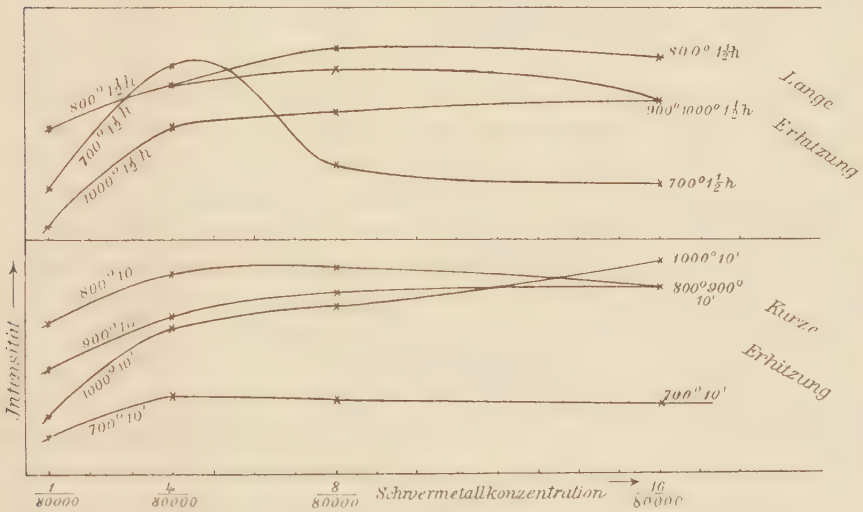

Fig. 5a.

Innerhalb des angegebenen Temperatur- und Zeitintervalls lassen sich also die beobachteten Änderungen der Leuchtkraft durch folgende Vorgänge hinreichend erklären.

1. Verwandlung des Verreibungsproduktes in die leuchtende Form.
2. Auslösung der Übersättigung.
3. Verschwinden des Schwermetalls,
   a) des gelösten,
   b) des abgeschiedenen.
4. Verschwinden des Erdalkalisulfids.

Belichtungsversuche.

Wie im Eingang dargelegt worden ist, kann die Lösung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und chemischer Änderung auch auf einem direkten Wege versucht werden. Im folgenden soll über die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche berichtet werden: Da von vornherein keine Anhaltspunkte zu ihrer Entscheidung im Sinne einer vorhandenen Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit des vermuteten photochemischen Prozesses vorlagen, so mussten die Versuche so allgemein als möglich angestellt werden. Als Versuchsmaterial dienten auch hier wieder die leuchtenden Erdalkalisulfide, und unter diesen wurde das Calciumsulfid mit Kupfer oder Wismutzusatz gewählt, weil es das einzige phosphoreszierende Erdalkalisulfid darstellt, das man ohne erhebliche Einbusse des Leuchtvermögens in Pulverform erhalten kann, was hierzu notwendig erschien.

Beidendig röhrenförmig ausgezogene, ungefähr 10 ccm fassende Glasgefässe wurden mit je 1 g der leuchtenden pulverförmigen Substanz beschickt und die in den Gefässen enthaltene Luft durch folgende gut gereinigte und getrocknete Gase ersetzt: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff. Hierbei wurde so verfahren, dass während einer halben Stunde ein langsamer Strom des betreffenden Gases durch die Röhre unter Umschütteln und gelindem Erwärmen des Pulvers geleitet wurde, worauf die Röhren an beiden Enden zugeschmolzen wurden. Mit jeder Füllung wurden zwei Röhren hergestellt, und nachdem ich mich von der anfänglichen Gleichheit des Leuchtvermögens in den gleichen Röhren überzeugt hatte, die einen in vollständiger Dunkelheit aufbewahrt, die andern an einem dem Sonnenlicht möglichst exponierten Ort tagsüber belichtet. Die Röhrchen befanden sich hierbei in einem rotierenden Holzrahmen, der eine möglichst vollständige und durch fortgesetztes Umschütteln der Pulver gleichmässige Belichtung ermöglichte. Die Versuche wurde zwei Jahre während der günstigen Jahreszeit das eine Mal von Mai bis September, das andere von Mai bis Juli ausgeführt und nur zu der vergleichenden Untersuchung der im Dunkeln aufbewahrten und belichteten Präparate unterbrochen. Hierbei aber zeigte sich bis zuletzt weder eine Veränderung der belichteten gegen die unbelichteten, noch eine solche dieser oder jener untereinander, hinsichtlich ihres Leuchtvermögens. Ähnliche mit Strontiumsulfid in körniger Form angestellte Versuche missglückten wegen der durch das Schütteln auftretenden Druckwirkung. Wurde aber das Sulfid, ohne geschüttelt zu werden, in geeigneten Glasgefässen dem Sonnenlicht lange Zeit exponiert, so zeigte es keinerlei Änderung

seiner Leuchtkraft. Ein Calciumsulfidpräparat wurde ferner in Pulverform in einer mit Elektroden und einer Kapillarröhre versehenen Vakuumröhre eingeschlossen; die Röhre bis zur Entwicklung kräftiger Kathodenstrahlen beim Durchgang des Induktionsstroms, unter deren Wirkung das Pulver kräftig lumineszierte, evakuiert und ungefähr ein Jahr lang der Einwirkung des Tageslichts überlassen. Das Vakuum zeigt nach dieser Zeit keine merkliche Verschlechterung, auch konnte keine Änderung des Spektrums der lumineszierenden Gase in der Kapillarröhre beobachtet werden. Auch unter Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurden die Leuchtpulver in der beschriebenen Weise belichtet. Auch hier konnte keine Änderung konstatiert werden. Das mit Schwefelkohlenstoff beschickte Röhrchen zeigte allerdings zunächst infolge der absorbierenden Wirkung des sich bildenden braunen photochemischen Zersetzungsproduktes der Flüssigkeit eine ziemlich verminderte Leuchtkraft, die sich jedoch bei Trennung des Leuchtpulvers von dem Zersetzungsprodukt als eben nur durch jene Absorption verursacht erwies. Ein ohne das Leuchtpulver nur mit Schwefelkohlenstoff beschicktes und belichtetes Röhrchen zeigte jene photochemische Zersetzung in nicht merklich anderer Weise.

Trotz der im vorstehenden[1]) dargestellten Instabilität der phosphoreszierenden Sulfide ist also hier das Eintreten einer merklichen photochemischen Dauerveränderung bei Zimmertemperatur innerhalb der Versuchsdauer nicht zu konstatieren.

Schlussfolgerung.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchung lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Theorie, wonach zu einem merklichen Nachleuchten phosphoreszierender Erdalkalisulfide die Anwesenheit kleiner Mengen gewisser Schwermetalle in gelöster Form erforderlich ist, wurde durch meine Versuche bestätigt, denn es gelang, durch weitgehende Reinigung ein fast nicht leuchtendes Strontiumpräparat von normalem Sulfidgehalt zu gewinnen und die noch übrig bleibende schwach blaue Phosphoreszenz als eine Wirkung des Eisens zu erkennen. Auch Platin scheint nach meinen Versuchen in sehr geringer Konzentration phosphorophore Wirkung zu haben.

2. Auch nach meinen Versuchen nimmt die Stärke des Leuchtens mit wachsendem Schwermetallgehalt fortgesetzt zu, solange das Metall vollkommen homogen gelöst ist; denn es gelang, den Gehalt unter ge-

[1]) Siehe S. 25.

wissen Bedingungen über die „Optimaldosis“ zu steigern und hiermit die Leuchtkraft zu erhöhen.

3. Die Löslichkeit des Schwermetalls nimmt mit steigender Temperatur zu und ist offenbar bei Zimmertemperatur äusserst gering: sämtliche leuchtende Präparate stellen daher bei Zimmertemperatur weitgehend übersättigte Lösungen dar.

4. Es ist mir bis zu einem gewissen Grade gelungen, die Wirksamkeit der mannigfaltigen bei der Herstellung phosphoreszierender Erdalkalisulfide massgebenden Faktoren im einzelnen zu erklären und die verschiedenen gleichzeitig verlaufenden Vorgänge zu trennen. Unter Berücksichtigung der sich hieraus ergebenden Vorschriften zur Erlangung optimal leuchtender Sulfide war es mir möglich, Präparate herzustellen, die die auf gewöhnlichem Wege gewonnenen an Leuchtkraft übertrafen.

5. Phosphoreszierende Erdalkalisulfide gehen beim Verreiben in gefärbte nicht leuchtende Pulver über, deren Farbe für das Erdalkalisulfid charakteristisch ist, nicht aber von dem Schwermetall, mithin auch nicht von der Phosphoreszenzfarbe abhängt. Der Übergang der weissen in die farbige, resp. der leuchtenden in die nichtleuchtende Form erfolgt unter Abnahme des Volumens und Aufnahme von Arbeit: die farbigen Pulver stellen daher verglichen mit den leuchtenden Präparaten instabile Produkte dar. Es gelang, die beiderseitige Umwandlung bei ein und derselben Temperatur auszuführen.

6. Auch bei über sehr lange Zeit ausgedehnter intermittierender Belichtung kann selbst bei Gegenwart mannigfaltiger Akzeptoren keine chemische Änderung im Sinne einer Abnahme des Leuchtvermögens bei den leuchtenden Sulfiden konstatiert werden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Ostwald für mannigfache Anregung und das an dieser Arbeit genommene Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ganz besonders aber drängt es mich, Herrn Prof. Dr. Luther, dem ich die Anregung zur Inangriffnahme dieser Arbeit verdanke, für den mir jederzeit in so reichem Masse erteilten Rat und die tatkräftige Unterstützung herzlichst zu danken. Auch möchte ich nicht versäumen, Herrn Dr. H. Freundlich für sein an dem Fortgang meiner Arbeit bewiesenes Interesse ein Wort des Dankes zu sagen.

Leipzig, Physik.-chemisches Institut der Universität Leipzig,
November 1904.

Vita.

Ich, Heinrich Percy Waentig, evangelisch-lutherischer Konfession, bin geboren am 9. Mai 1881 zu Dresden als Sohn des Regierungsrates Dr. jur. H. Waentig und seiner Ehefrau Gabriele geb. d'Alinge.

Ich besuchte zunächst die Bürgerschule, dann die Realschule zu Grossenhain, darauf das Kreuzgymnasium zu Dresden, endlich die Fürsten- und Landesschule zu St. Afra in Meissen, die ich Ostern 1900 mit dem Reifezeugnis verliess.

Zunächst studierte ich in München bis Ostern 1902 Chemie und hörte hier die Vorlesungen von:

Baeyer, Groth, Zittel, Röntgen, Lipps und K. A. Hofmann.

Nach bestandenem Verbandsexamen siedelte ich nach Leipzig über, um meine Studien in Chemie fortzusetzen, und hörte hier:

Ostwald, Wundt, Wiener, Chun, Pfeffer, Des Coudres, Luther, Bodenstein und Fischer.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.